

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс
для студентов нехимических специальностей

В двух частях

Часть 1

Под общей редакцией Е. В. Молоток

Новополоцк

ПГУ

2009

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
О28

Рекомендовано к изданию методической комиссией
технологического факультета
в качестве учебно-методического комплекса
(протокол № 8 от 27 июня 2008 г.)

АВТОРЫ:

Е. В. Молоток, А. Г. Назин, В. Н. Линник, С. Ф. Якубовский

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой охраны труда
и промышленной экологии УО «ВГТУ» С. Г. КОВЧУР;
канд. хим. наук, доц. УО «ПГУ» П. А. ГАЛУШКОВ

Общая химия : учеб.-метод. комплекс для студентов нехимических
О28 спец. В 2-х ч. Ч. 1 / Е. В. Молоток [и др.]; под общ. ред. Е. В. Молоток. –
Новополоцк : ПГУ, 2009. – 168 с.

ISBN 978-985-418-861-4.

Содержит краткий конспект лекций по курсу общей химии для нехимических специальностей и список рекомендованной литературы.

Предназначен для студентов нехимических специальностей вуза, а также может быть полезен для самостоятельного изучения химии.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-985-418-861-4 (ч. 1)

ISBN 978-985-418-860-7

© УО «Полоцкий государственный университет», 2009

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	6
2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	11
2.1. Энергетика химических процессов	11
2.2. Химическая кинетика	18
2.3. Химическое равновесие	23
2.4. Фазовое равновесие	28
3. РАСТВОРЫ	31
3.1. Основные характеристики растворов	31
3.2. Общие свойства растворов неэлектролитов	35
4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ	39
4.1. Общие свойства растворов электролитов	39
4.2. Ионные реакции в растворах	41
4.3. Окислительно-восстановительные процессы	48
4.4. Электрохимические источники тока	50
4.5. Электролиз	53
4.6. Коррозия металлов	57
5. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА	62
5.1. Строение атома и периодическая система	62
5.2. Химическая связь	67
5.3. Комплексные соединения	71
6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ	76
6.1. Свойства магния, кальция и алюминия	76
6.2. Свойства переходных металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель)	83
6.3. Общая характеристика свойств углерода и кремния	86
6.4. Вяжущие материалы	88
6.5. Органические полимерные материалы	93
6.6. Химическая связь в твердых телах	101
6.7. Силы межмолекулярного взаимодействия	105
6.8. Фазовое гетерогенное равновесие	107
6.8.1. Фазовая диаграмма с эвтектикой	108
6.8.2. Фазовая диаграмма с образованием химического соединения	109
6.8.3. Фазовая диаграмма двух веществ с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии	111
6.8.4. Фазовая диаграмма двух веществ с неограниченной растворимостью в твердом состоянии	111
6.9. Дисперсные системы	112
6.9.1. Классификация дисперсных систем	112
6.9.2. Особые свойства коллоидных систем	114

6.9.3. Получение дисперсных систем	115
6.9.4. Устойчивость коллоидных растворов	117
6.9.5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ)	120
6.9.6. Явление смачивания	122
6.9.7. Применение коллоидных систем	123
6.10. Кинетика электродных процессов	123
6.11. Химические источники тока	128
6.11.1. Гальванические элементы	128
6.11.2. Аккумуляторы	129
6.11.3. Топливные элементы	130
6.12. Химия конструкционных материалов	131
6.12.1. Разновидности кристаллических решеток металлов	131
6.12.2. Распространенность металлов в природе	132
6.12.3. Получение чистых металлов	133
6.12.4. Очистка металлов	134
6.12.5. Свойства металлов	135
6.13. Общая характеристика металлов (для специальностей радиотехнического на- правления)	147
6.14. Химия полупроводников	154
6.15. Термодинамика поверхностных явлений	163
6.16. Композиционные материалы	165
ЛИТЕРАТУРА	167

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большинство учебников и учебных пособий по общей химии составлены строго для одной определенной специальности.

Данный учебно-методический комплекс является пособием по общетеоретической части курса химии для студентов нехимических специальностей вуза – инженерно-строительного, машиностроительного, радиотехнического и педагогического направлений.

Первая часть УМК включает два больших блока. Первый из них – общетеоретическая, единая для всех специальностей часть курса. В нем освещены такие вопросы, как основные законы химии, энергетика химических процессов, химическая кинетика и химическое равновесие, электрохимия, современные представления о структуре электронных оболочек атомов, периодическом законе и системе элементов Д.И. Менделеева и др.

Второй блок представляет собой специализированную часть – в нем рассмотрены темы для специальностей различных профилей:

Специальности	Темы
70 04 02, 70 04 03	6.1, 6.2 (железо), 6.3, 6.5, 6.9.1 – 6.9.4, 6.11.1
70 02 01, 70 02 02	6.1, 6.2 (железо), 6.3, 6.4, 6.5, 6.11.1
36 01 01, 36 01 03, 36 01 06	6.1, 6.2, 6.5, 6.6 – 6.9, 6.11, 6.12
39 02 01, 36 04 02, 39 01 01, 40 02 01	6.5, 6.6, 6.7, 6.8, 6.11, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16
02 06 02	6.1, 6.11.1, 6.11.2

Материал в предлагаемом пособии изложен лаконично, но иной раз кратко изложить ответы по тем или иным вопросам курса химии практически невозможно. Порой требуется дать достаточно подробные разъяснения, обратить внимание на наиболее трудные для понимания вопросы курса. В этом и заключалась одна из проблем при составлении пособия.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Химия – наука, изучающая свойства и превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и строения.

Процесс превращения одних веществ в другие называется **химической реакцией**.

Теоретическую основу современной химии составляет атомно-молекулярное учение, согласно которому:

атом – наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств;

химический элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Наиболее типичной формой существования вещества является молекула:

молекула – наименьшая частица вещества, способная существовать самостоятельно и сохраняющая его основные химические свойства.

Раздел химии, который рассматривает количественные (массовые, объемные) соотношения между реагирующими веществами называется **стехиометрией**.

Основные (фундаментальные) законы химии приведены в табл. 1.

Рассмотрим пример расчета молярной массы эквивалентов:

1. для индивидуальных веществ:

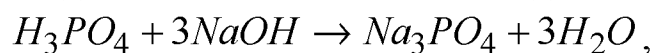
$$H_2SO_4: M\left(\frac{1}{z} H_2SO_4\right) = \frac{M(H_2SO_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$

$$Cr(OH)_3: M\left(\frac{1}{z} Cr(OH)_3\right) = \frac{M(Cr(OH)_3)}{3} = \frac{103}{3} = 34,3 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$

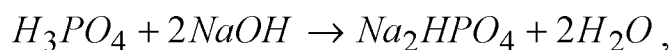
$$Al_2(SO_4)_3: M\left(\frac{1}{z} Al_2(SO_4)_3\right) = \frac{M(Al_2(SO_4)_3)}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$

$$Mn_2O_7: M\left(\frac{1}{z} Mn_2O_7\right) = \frac{M(Mn_2O_7)}{7 \cdot 2} = \frac{222}{14} = 15,9 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$

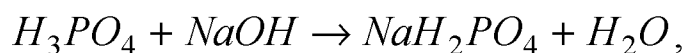
2. для кислотно-основного взаимодействия:



$$M\left(\frac{1}{z} H_3PO_4\right) = \frac{M(H_3PO_4)}{3} = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$



$$M\left(\frac{1}{z} H_3PO_4\right) = \frac{M(H_3PO_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$



$$M\left(\frac{1}{z} H_3PO_4\right) = \frac{M(H_3PO_4)}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ (г/моль}_{\text{экв}})$$

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ХИМИИ

№ пп	Название закона	Формулировка закона	Пояснения
1	2	3	4
1	Закон сохранения массы (М.В. Ломоносов, 1748 г., А. Лавуазье, 1773 г.)	<i>Масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции</i>	Закон верен лишь в практическом смысле: т.к. любое химическое взаимодействие сопровождается изменением энергии системы, а масса и энергия эквивалентны, то изменяется и масса системы; однако вследствие относительно незначительных энергетических эффектов реакций изменения массы исключительно малы и не могут быть измерены современными инструментальными методами
2	Закон постоянства состава	<i>Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет постоянный качественный и количественный состав</i>	Закон применим только к соединениям с молекулярной структурой; соединения с немолекулярной структурой часто имеют переменный состав, не отвечающий целочисленным стехиометрическим соотношениям, что во многом объясняется условиями получения таких веществ
3	Закон эквивалентов	<i>Вещества вступают в химические реакции в относительных количествах, пропорциональных их молярным массам эквивалентов:</i>	

1	2	3	4
		<p>Для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$</p> $n\left(\frac{1}{z}A\right) = n\left(\frac{1}{z}D\right) = n\left(\frac{1}{z}C\right) = n\left(\frac{1}{z}D\right) \quad (1)$ $\frac{m_A}{M\left(\frac{1}{z}A\right)} = \frac{m_B}{M\left(\frac{1}{z}B\right)} = \frac{m_C}{M\left(\frac{1}{z}C\right)} = \frac{m_D}{M\left(\frac{1}{z}D\right)} \quad (2)$ <p>где $n\left(\frac{1}{z}A\right)$ – химическое количество вещества эквивалентов соединения А;</p> <p>m – масса вещества; $M\left(\frac{1}{z}A\right)$ – молярная масса эквивалентов вещества А</p> <p>Эквивалент – некая реальная или условная частица, которая может присоединять, высвобождать или быть каким-то другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.</p> <p>Химический эквивалент вещества или соединения – такое его количество, которое взаимодействует с 1 моль атомов водорода или замещает это же количество атомов водорода в химических соединениях.</p>	
		<p>Расчет молярной массы эквивалентов $\left(M\left(\frac{1}{z}B\right)\right)$ веществ:</p> <p>1. простое вещество:</p> $M\left(\frac{1}{z}B\right) = \frac{M(B)}{z}, \quad (3)$ <p>где $M(B)$ – молярная масса вещества, z – валентность данного элемента,</p>	

1	2	3	
		<p>2. сложное вещество:</p> <p>а) основание: $M\left(\frac{1}{z} \text{осн.}\right) = \frac{M(\text{осн.})}{z_{\text{ОН}}}, \quad (4)$ где $M(\text{осн.})$ – молярная масса основания, $z_{\text{ОН}}$ – число гидроксильных групп;</p> <p>б) кислота: $M\left(\frac{1}{z} \text{кисл.}\right) = \frac{M(\text{кисл.})}{z_{\text{H}}}, \quad (5)$ где $M(\text{кисл.})$ – молярная масса кислоты, z_{H} – число атомов водорода, способных замещаться на металл;</p> <p>в) соль: $M\left(\frac{1}{z} \text{соли}\right) = \frac{M(\text{соли})}{z}, \quad (6)$ где $M(\text{соли})$ – молярная масса соли;</p> $z = N_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}^{\circ}, \quad (7)$ где N_{Me} и n_{Me}° – число атомов металла и его степень окисления соответственно; <p>г) оксид: $M\left(\frac{1}{z} \text{окс.}\right) = \frac{M(\text{окс.})}{z}, \quad (8)$ где $M(\text{окс.})$ – молярная масса оксида,</p> $z = N_{\text{O}} \cdot n_{\text{O}}^{\circ}, \quad (9)$ где N_{O} и n_{O}° – число атомов кислорода, и его степень окисления соответственно	
4	<p>Газовые законы:</p> <p>а) закон объемных отношений Гей-Люссака</p> <p>б) закон Авогадро (1811)</p> <p><i>Следствия из закона Авогадро:</i></p>	<p><i>При неизменных температуре и давлении объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу, а также к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа</i></p> <p><i>В равных объемах любых газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится равное число молекул</i></p> <p><i>1. при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем; при нормальных условиях (н.у.) – давление 101325 Па, температура – 273,15 К – 1 моль различных газов занимает объем 22,4 л ($V_m = 22,4$ л / моль);</i></p>	

1	2	3	4
		<p>2. отношение масс равных объемов различных газов равно отношению их молярных масс:</p> $\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D, \quad (10)$ <p>где m_1 и m_2 – массы первого и второго газов; M_1 и M_2 – молярные массы первого и второго газов; D – относительная плотность первого газа по второму</p>	<p>Например, плотность кислорода: по водороду $D_{H_2} = \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}} = \frac{32}{2} = 16$ по воздуху $D_{возд} = \frac{M_{O_2}}{M_{возд}} = \frac{32}{29} = 1,1$</p>
5	Объединенный газовый закон	$\frac{p_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{p \cdot V}{T}, \quad (11)$ <p>где p_o, V_o, T_o – давление, объем и температура при н.у. соответственно; p, V, T – давление, объем и температура данного количества газообразного вещества при других условиях.</p> <p>Если в данный закон подставить $p_o = 101325 \text{ Па}, V_o = 22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$ $T_o = 273,15 \text{ К},$ то</p> $\frac{p_o \cdot V_o}{T_o} = 8,314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{К}} = R, \text{ где } R \text{ – универсальная газовая постоянная}$ $\Rightarrow pV = nRT, \quad (12)$ <p>– уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона)</p>	<p>Данный закон является объединением двух газовых законов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • закон Бойля – Мариотта – при постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционален давлению, под которым он находится, т.е. $p \cdot V = \text{const}$ • закон Гей – Люссака – при постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре, т.е. $\frac{V}{T} = \text{const}$

2. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Энергетика химических процессов

Первое начало термодинамики

Обмен энергией между изучаемой системой и внешней средой описывают законы, которые изучает термодинамика. Применение законов термодинамики в химии позволяет решить вопрос о принципиальной возможности различных процессов, условиях их осуществления, определить степень превращения реагирующих веществ в химических реакциях и оценить их энергетику.

Система – это тело или группа тел, связанных между собой и мысленно или физически выделенных из окружающей среды.

Внешняя среда – вещества, окружающие систему.

Обмен энергией между системой и внешней средой может осуществляться в различных формах: тепловая, механическая, электрическая энергия, энергия излучения могут превращаться друг в друга. В превращениях, происходящих в ходе химических реакций, участвуют, как правило, тепловая и механическая энергия, или работа.

При любом химическом процессе соблюдается закон сохранения энергии. Первое начало термодинамики – это частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающимся выделением или поглощением теплоты:

Теплота Q , сообщенная системе, идет на изменение ее внутренней энергии U и на совершение работы A

$$Q = \Delta U + A, \quad (13)$$

где Q – теплота; ΔU – изменение внутренней энергии; A – работа против сил внешнего давления.

Внутренняя энергия U системы – это общий запас энергии системы, включающий все виды энергии молекул, атомов, электронов и внутриядерную энергию (кроме потенциальной и кинетической энергии системы в целом).

Внутренняя энергия U является функцией состояния системы, и ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода: $\Delta U = U_2 - U_1$, где U_2 и U_1 – внутренняя энергия системы в состоянии 2 и 1 соответственно.

В отличие от внутренней энергии теплота и работа являются функциями процесса. Функция процесса зависит от вида процесса (изохорный, изобарный и т.д.), с помощью которого система переходит от начального состояния к конечному.

Работа – это работа против всех сил, действующих на систему (внешнее давление, силы поверхностного натяжения и др.).

Состояние системы определяется совокупностью ее физических и химических свойств и характеризуется термодинамическими параметрами системы (например, температура, объем, состав системы). Состояние системы аналитически можно представить в виде уравнения состояния $f(p, T, V) = 0$.

Многие химические реакции протекают либо при постоянном объеме ($V = const$, процесс изохорный), либо при постоянном давлении ($p = const$, процесс изобарный).

В ходе химической реакции совершается в основном работа против сил внешнего давления, которая зависит от объема системы

$$A = p \cdot \Delta V = p \cdot (V_2 - V_1),$$

где V_2 и V_1 – объемы газообразных продуктов реакции и исходных веществ соответственно.

Проанализируем уравнение (13):

1) для изохорного процесса ($V = const$)

$$\Delta V = 0 \Rightarrow A = 0.$$

Следовательно, уравнение (13) приобретает вид

$$Q_v = \Delta U, \quad (14)$$

т.е. тепловой эффект реакции при постоянном объеме и температуре T соответствует изменению внутренней энергии системы в ходе реакции.

К реакциям, протекающим изохорно, можно отнести: реакции в автоклаве, между твердыми и жидкими веществами без выделения газов и др.;

2) для изобарного процесса ($p = const$)

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (15)$$

С учетом начального ($U_1; V_1$) и конечного ($U_2; V_2$) состояний системы, получим

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Функция $U + pV$ обозначается H , называется энтальпией (теплосодержанием). Энтальпия является функцией состояния, имеет размерность, аналогичную размерности энергии

Таким образом,

$$Q_p = \Delta H \quad (16)$$

т.е. тепловой эффект реакции при постоянном давлении и температуре T соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции.

Исходя из выражений (13) – (16), имеем

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

или
$$Q_p = Q_v + p\Delta V$$

Для перехода из одного состояния в другое уравнение $pV = nRT$ запишется $p\Delta V = \Delta nRT$. Следовательно, для реакции между идеальными газами

$$Q_p - Q_v = \Delta nRT, \quad (17)$$

где Δn – разность между количеством образовавшихся газообразных продуктов и количеством газообразных исходных веществ.

Изменение внутренней энергии и энтальпии принято относить к веществам, находящимся в стандартных состояниях. Стандартным состоянием вещества при данной температуре называют его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов – при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101,325 кПа).

Изменения ΔH и ΔU , отнесенные к стандартным условиям, называют стандартными и обозначают: ΔU° – стандартное изменение внутренней энергии в ходе реакции, ΔH° – стандартное изменение энтальпии при химической реакции.

Термохимические расчеты

Раздел химии, изучающий тепловые эффекты реакций, называется термохимией.

Термохимические уравнения – химические уравнения, записанные с указанием теплового эффекта реакции и агрегатного состояния веществ.

В общем случае, в изолированном процессе, теплоту Q , выделяемую или поглощаемую в ходе реакции, называют **тепловым эффектом реакции**.

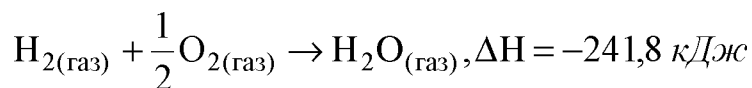
Тепловой эффект обычно приводится для 1 моль вещества и измеряется в джоулях или килоджоулях.

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими** $\Delta H < 0$.

Реакции, протекающие с поглощением теплоты, называют **эндотермическими** $\Delta H > 0$.

Следует отметить, что коэффициенты термохимических уравнений могут иметь и дробные величины.

Например, термохимическое уравнение получения 1 моль H_2O можно записать следующим образом



Закон Гесса

Для расчетов тепловых эффектов различных процессов используется закон, установленный русским ученым Гессом (1840):

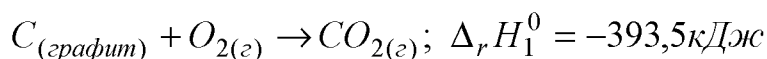
Тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием веществ, участвующих в реакции.

Иными словами, тепловой эффект любой реакции не зависит от того, образовалось ли соединение сразу из исходных веществ или оно получилось в результате ряда последовательных реакций.

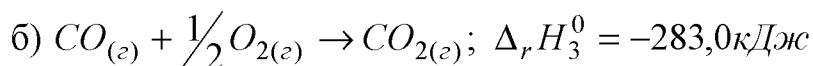
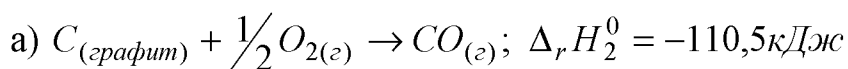
Рассмотрим это на примере.

Превращение графита в оксид углерода (IV) может происходить двумя путями:

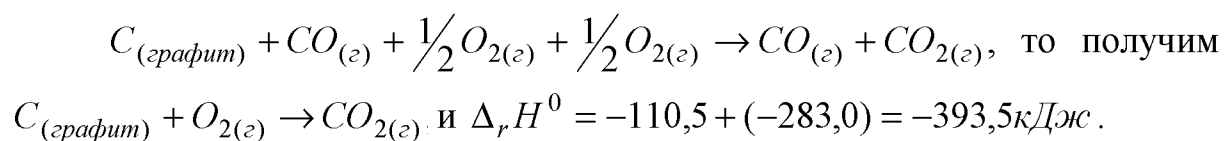
1) непосредственное сгорание графита:



2) по отдельным стадиям:



Если сложить уравнения (а) и (б)



Рассмотренные превращения можно проиллюстрировать схемой



Согласно закону Гесса $\Delta_r H_1^0 = \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0$.

Закон Гесса справедлив для любых процессов, происходящих с изменением энергии.

При расчетах тепловых эффектов химических реакций на основе закона Гесса используются стандартные теплоты образования и сгорания веществ:

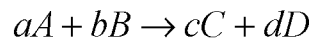
1. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот образования продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta_r H^0 = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f H_{298}^0 \right)_{\text{исх.}}, \quad (18)$$

где $\Delta_r H_{298}^0$ – тепловой эффект реакции; n – коэффициенты в уравнении реакции; $\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная теплота образования вещества.

Стандартная теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

Для реакции в общем виде



$$\Delta_r H^0 = (c \cdot \Delta_f H_{298}^0(C) + d \cdot \Delta_f H_{298}^0(D)) - (a \cdot \Delta_f H_{298}^0(A) + b \cdot \Delta_f H_{298}^0(B))$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции

$$\Delta_r H^0 = \left(\sum_1^i n_i \Delta_b H_{298}^0 \right)_{\text{исх.}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_b H_{298}^0 \right)_{\text{прод.}} \quad (19)$$

где $\Delta_b H_{298}^0$ – стандартная теплота сгорания вещества.

Стандартная теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления кислородом 1 моль данного соединения до высших оксидов.

Энтропия системы. Второе начало термодинамики

Для определения направления химического процесса недостаточно сведений об изменении внутренней энергии или энтальпии, т.к. система, с одной стороны, стремится к упорядочению и уменьшению внутренней энергии; с другой, – к беспорядку и увеличению внутренней энергии. Первое стремление растет с понижением температуры, а второе – с повышением.

Весь запас внутренней энергии системы можно разделить на две части:

1) свободную энергию – часть внутренней энергии, которая может быть полезно использована (например, превращена в работу);

2) связанную энергию – часть внутренней энергии, которая в виде теплоты теряется в окружающей среде и не может быть полезно использована (это те потери, которые неизбежно сопровождают любой реальный процесс).

Связанную энергию представляют как произведение абсолютной температуры на некоторую функцию, которая получила название энтропия.

Под энтропией S понимают меру, оценивающую степень беспорядка в системе. Энтропия часто понимается как мера рассеивания энергии. Таким образом

$$S = Q/T \quad (20)$$

$$\text{Размерность энергии: } [S] = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right].$$

Согласно второму началу термодинамики:

1) энтропия связана с термодинамической вероятностью реализации данного состояния вещества соотношением (уравнение Больцмана)

$$S = k \cdot \ln W, \quad (21)$$

где S – энтропия системы; k – постоянная Больцмана ($k = R/N_a$, R – универсальная газовая постоянная, N_a – число Авогадро); W – термодинамическая вероятность системы, т.е. число возможных микросостояний, соответствующее данному макросостоянию вещества.

2) в изолированных системах изменение энтропии служит критерием, определяющим направление процесса.

Энтропия самопроизвольно протекающего процесса в изолированной системе возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

В случае закрытых систем энтропия в ходе процесса может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Процессы, для которых:

$\Delta S > 0$ 1) расширение газов; 2) растворение кристаллических веществ; 3) фазовые превращения $тв \rightarrow ж \rightarrow г$	$\Delta S < 0$ 1) сжигание газов; 2) конденсация и кристаллизация веществ
---	---

Поскольку энтропия есть функция состояния системы, то для химической реакции в стандартных условиях изменение энтропии реакции ($\Delta_r S^0$) равно разности сумм стандартных энтропий продуктов реакции и исходных веществ

$$\Delta_r S_{298}^0 = \left(\sum_1^i n_i \cdot S^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum_1^j n_j \cdot S^0 \right)_{\text{исх.}} \quad (22)$$

где $\Delta_r S_{298}^0$ – стандартное изменение энтропии реакции; n – коэффициенты в уравнении реакции; S_{298}^0 – стандартная энтропия вещества.

Энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания химических процессов

Изменение энтальпии в ходе химической реакции не служит критерием ее направления. Самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции, хотя при обычных условиях последние менее многочисленны.

Функцией, учитывающей совместное влияние энтальпии и энтропии, является энергия Гиббса G

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (23)$$

где ΔG^0 – изменение энергии Гиббса в реакции; ΔH^0 – изменение энтальпии в реакции; ΔS^0 – изменение энтропии в реакции; T – температура.

Изменение энергии Гиббса является мерой устойчивости системы при постоянном давлении.

Критерием принципиальной возможности протекания процессов в закрытых системах при постоянстве температуры и давления является изменение энергии Гиббса:

1. $\Delta G^0 < 0$ – самопроизвольное протекание прямой реакции возможно, но практически не всегда может осуществляться из-за кинетических затруднений.

2. $\Delta G^o > 0$ – самопроизвольное протекание прямой реакции невозможно.

3. $\Delta G^o = 0$ – в системе наступило химическое равновесие.

Рассчитать ΔG^o в ходе химической реакции можно двумя способами

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T \cdot \Delta_r S^o \quad (24)$$

$$\Delta_r G^o = \left(\sum_1^i n_i \Delta_f G_{298}^o \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum_1^j n_j \Delta_f G_{298}^o \right)_{\text{исх.}} \quad (25)$$

где $\Delta_f G_{298}^o$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества, т.е. изменение энергии Гиббса в реакции образования 1 моль вещества из простых веществ.

2.2. Химическая кинетика

Одним из основных параметров химических процессов, осуществляемых в промышленности, является скорость, с которой эти процессы протекают. Иногда способ химической переработки сырья может быть простым, термодинамически принципиально возможным, однако время, необходимое для получения продукта, оказывается весьма значительным. Поэтому такой процесс не будет рентабельным и его нельзя применять в промышленности.

Химическая кинетика – раздел химии, в котором изучаются скорости и механизмы химических реакций.

В зависимости от агрегатного состояния веществ реакции бывают гомогенными и гетерогенными.

Гомогенная реакция – это реакция, протекающая с участием веществ, находящихся в одинаковом агрегатном состоянии.

Например, $2H_{2(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2H_2O_{(g)}$.

Гетерогенная реакция – это реакция, протекающая с участием веществ, находящихся в разных агрегатных состояниях, или же любая реакция, протекающая на поверхности твердого катализатора.

Например: $C_{(тв)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$; $C_2H_{4(g)} + H_{2(g)} \xrightarrow{Ni} C_2H_{6(g)}$.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы, если в гетерогенной – то только на поверхности раздела фаз, образующих данную систему.

В связи с этим скорость гомогенной реакции и скорость гетерогенной реакции определяются различно.

Скорость химической реакции определяется изменением количества вещества в единицу времени в единице объема системы (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)

$$v_{\text{гом}} = \pm \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (26)$$

$$v_{\text{гет}} = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta t}, \quad (27)$$

где Δn – изменение числа моль исходного вещества или продукта реакции за интервал времени Δt ; V – объем гомогенной системы; S – площадь поверхности раздела фаз для гетерогенной системы; ΔC – изменение концентрации ($\Delta C = \frac{\Delta n}{V}$).

Знак «–» перед дробью относится к концентрации исходных веществ, т.к. в этом случае Δn или $\Delta C < 0$ (исходные вещества расходуются в ходе реакции); знак «+» – к концентрации продуктов реакции, т.к. их количество увеличивается в ходе реакции (Δn или $\Delta C > 0$).

Различают два вида скоростей:

1) **средняя скорость реакции** \bar{v} – это скорость реакции за данный промежуток времени Δt

$$\bar{v} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (28)$$

где C_2 и C_1 – молярная концентрация любого участника реакции в моменты времени t_1 и t_2 соответственно;

2) **истинная (мгновенная) скорость** – это бесконечно малое изменение концентрации за бесконечно малый отрезок времени

$$v = \pm \frac{dC}{dt}. \quad (29)$$

Скорость химических реакций зависит от многих факторов: концентрации реагентов, температуры, катализаторов, давления, степени измельчения (для твердых веществ). Рассмотрим влияние некоторых факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется **законом действия масс** (Гульдберг и Вааге, 1867):

в изотермическом процессе скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (в степенях с показателями, равными стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции).

Для реакции в общем виде $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ее скорость согласно закону действия масс выражается соотношением

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b, \quad (30)$$

где C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ; k – константа скорости данной реакции; a и b – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.

Следует иметь в виду, что концентрация газообразных веществ изменяется пропорционально давлению: чем выше давление, тем меньше объем, а значит больше концентрация.

Константа скорости реакции имеет физический смысл скорости реакции, когда концентрации реагирующих веществ равны единице.

Величина константы скорости k зависит:

- от природы реагирующих веществ;
- от температуры;
- от присутствия катализатора,

но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Для гетерогенной реакции, например, $C_{(тв)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$.

Выражение для скорости реакции будет иметь вид

$$v = k \cdot C_{O_2} = k \cdot p_{O_2},$$

где C – концентрация; p – давление.

При этом концентрация веществ в твердом состоянии (в данном случае – углерода) будет практически постоянной величиной, поэтому на скорость реакции влиять не будет и в выражение скорости реакции не входит.

Зависимость скорости реакции от температуры

При повышении температуры скорость большинства реакций увеличивается. Однако некоторые реакции с увеличением температуры замедляются, например, реакции с участием ферментов. При повышении температуры фермент уменьшает свою каталитическую активность, поэтому скорость реакции тоже уменьшается.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа** (выполняется для реакций, протекающих при обычных температурах 273 – 373 К):

при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \gamma \quad (31)$$

$$\text{или } \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (32)$$

где v – скорость реакции при определенных температурах; T – температура; γ – температурный коэффициент реакции, который показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции (или константа скорости) при повышении температуры на 10°C .

Поскольку величина скорости прямо пропорциональна константе скорости и обратно пропорциональна времени, то формулу (32) можно записать следующим образом:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{t_{T_1}}{t_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (33)$$

где k – константа скорости; t – время протекания реакции.

Более точное описание зависимости скорости реакции от температуры дает уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (34)$$

где A – постоянный множитель, не зависящий от температуры, связан с вероятностью и числом столкновений; e – основание натурального логарифма; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$); T – температура, K ; E_a – энергия активации реакции, Дж .

Для того чтобы между частицами совершился элементарный акт взаимодействия, они должны столкнуться друг с другом. И хотя число столкновений, испытываемых каждой молекулой, очень велико, далеко не каждое приводит к взаимодействию. Возможность и вероятность взаимодействия между молекулами зависит от их состояния в момент столкновения. Хотя в среднем энергия молекул при данной температуре постоянна, есть молекулы, обладающие большим запасом энергии и, следовательно, большей скоростью движения.

Молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления реакции в данных условиях, называются активными.

Энергия активации E_a – минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы вступить в реакцию.

Рассмотрим изменение энергии исходной системы при ее превращении в конечное состояние (рис. 1, *a* и *б*).

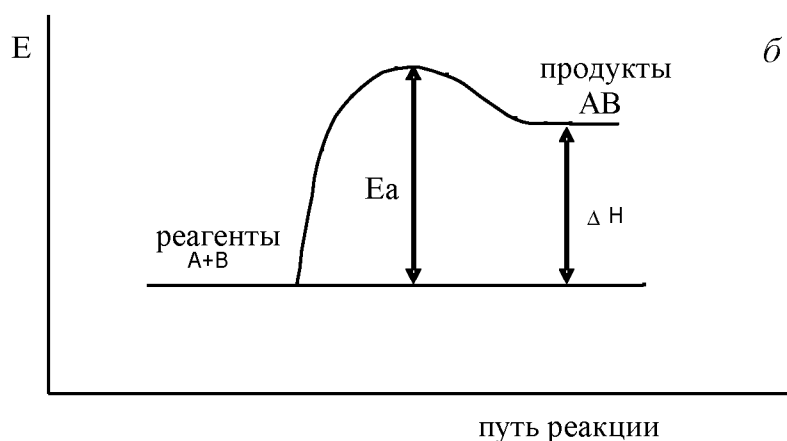
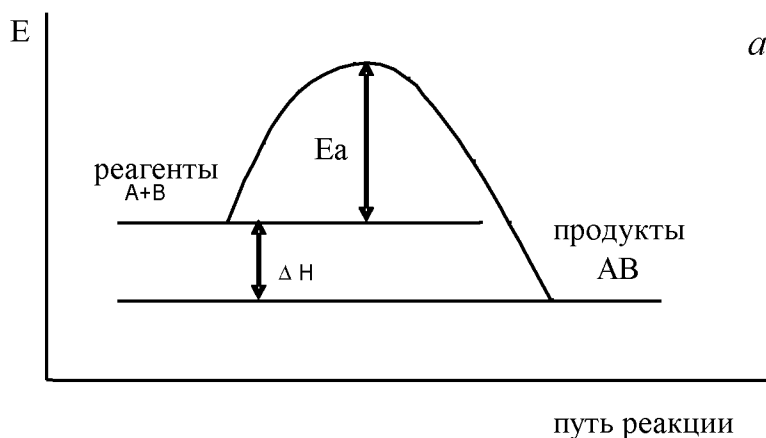


Рис. 1. Энергетический рельеф пути: *a* – экзотермической реакции; *б* – эндотермической реакции

Для образования молекулы AB (см. рис. 1) молекулы A и B , обладающие энергией, превышающей энергию активации, вступают в химическое взаимодействие.

Разность между энергией продуктов реакции и исходных веществ является тепловым эффектом реакции (ΔH).

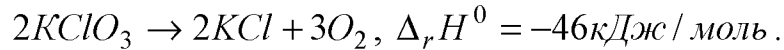
Исходя из рис. 1 видно, что продукт реакции AB обладает меньшим запасом энергии, чем исходные вещества, т.е. реакция $A + B \rightarrow AB$ является экзотермической; из рис. 1' видно, что продукт реакции AB обладает большим запасом энергии, чем исходные вещества, т.е. реакция $A + B \rightarrow AB$ является эндотермической.

Таким образом, энергия активации зависит от пути, по которому протекает реакция.

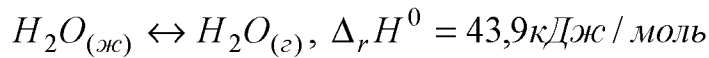
2.3. Химическое равновесие

Все химические реакции по направленности делят:

1. на **необратимые** – протекают до полного израсходования одного из веществ и не способны менять свое направление при изменении температуры и давления, например,

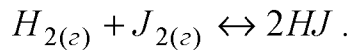


2. на **обратимые** – протекают одновременно при данных условиях, как в прямом, так и в обратном направлении, например,



Большинство химических реакций являются обратимыми.

Рассмотрим процесс образования HJ (при 450°C , когда J_2 находится в состоянии пара)



Вначале при смешивании исходных веществ скорость прямой реакции (\vec{v}) велика, а обратной ($\overset{\leftarrow}{v}$) равна нулю, со временем, концентрации исходных веществ убывают (скорость \vec{v} уменьшается), тогда как скорость обратной реакции ($\overset{\leftarrow}{v}$) возрастает (наблюдается увеличение концентрации продуктов реакции).

В определенный момент времени (t_1) в системе наступает подвижное равновесие, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, т.е. $\vec{v} = \overset{\leftarrow}{v}$ (рис. 2).

Так как химическое равновесие обуславливается не прекращением реакции, а равенством скоростей двух противоположных процессов, то оно является равновесным динамическим (подвижным).

Состояние химического равновесия количественно характеризуют величиной константы равновесия, которая выводится на основе закона действия масс.

Выведем математическое выражение для константы равновесия гомогенного и гетерогенного процессов.

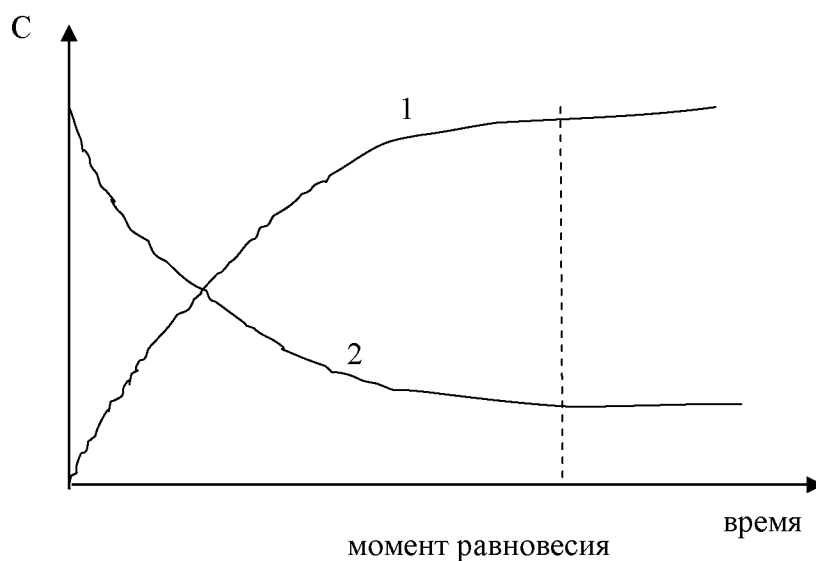
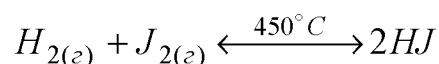


Рис. 2. Изменение концентрации реагирующих веществ:
1 – исходных и 2 – конечных с течением времени

1. Гомогенный процесс



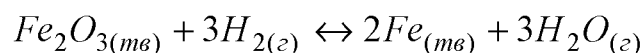
Запишем выражение \vec{v} и $\overset{\leftarrow}{v}$: $\vec{v} = k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{J_2}$; $\overset{\leftarrow}{v} = k_2 \cdot C_{HJ}^2$.

Из равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент равновесия можно записать

$$k_1 \cdot C_{H_2} \cdot C_{J_2} = k_2 \cdot C_{HJ}^2 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{HJ}^2}{C_{H_2} \cdot C_{J_2}} = \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]} \quad (35)$$

где $[HJ]$, $[H_2]$, $[J_2]$ – равновесные концентрации реагентов.

2. Гетерогенный процесс



Запишем выражение \vec{v} и $\overset{\leftarrow}{v}$ (концентрация твердого вещества будет практически постоянной величиной и поэтому не входит в выражение константы равновесия)

$$\vec{v} = k_1 \cdot C_{H_2}^3 \quad \text{и} \quad \overset{\leftarrow}{v} = k_2 \cdot C_{H_2O}^3$$

Из равенства скоростей прямой и обратной реакций в момент равновесия можно записать

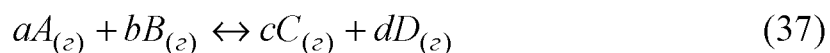
$$k_1 \cdot C_{H_2}^3 = k_2 \cdot C_{H_2O}^3 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{H_2O}^3}{C_{H_2}^3} = \frac{[H_2O]^3}{[H_2]^3}, \quad (36)$$

где $[H_2O]$, $[H_2]$ – равновесные концентрации реагентов.

Соотношение констант скоростей $\frac{k_1}{k_2}$ при постоянной температуре также является константой

$$\frac{k_1}{k_2} = const = K_c.$$

Таким образом, для реакции в общем виде



константа равновесия записывается следующим образом:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (38)$$

где $[C]$, $[D]$, $[A]$, $[B]$ – равновесные концентрации реагентов; c , d , a , b – показатели степеней при концентрациях (равны стехиометрическим коэффициентам).

Приведенное уравнение (38) является математическим выражением закона действия масс применительно к обратимым реакциям:

при постоянной температуре отношение произведения равновесных концентраций (или парциальных давлений) конечных веществ к произведению равновесных концентраций (или парциальных давлений) исходных веществ есть величина, которую принято называть константой равновесия.

Химическое равновесие между газообразными веществами при небольших давлениях удобнее выражать через парциальные давления (p_i) участвующих в реакции (37) веществ

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (39)$$

где p_C , p_D , p_A , p_B – равновесные парциальные давления реагентов; показатели степеней при парциальных давлениях равны стехиометрическим коэффициентам.

Значение константы равновесия:

зависит

не зависит

- от природы реагирующих веществ;
- от температуры
- от присутствия катализатора

Установим *связь между K_p и K_c* .

Согласно закону Дальтона общее давление газовой смеси, состоящей из идеальных газов, равно сумме парциальных давлений каждого газа смеси

$$p = \sum \bar{p}_i . \quad (40)$$

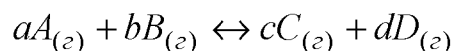
Для каждого газа такой смеси справедливо уравнение Менделеева – Клапейрона

$$\bar{p}_i V = n_i RT . \quad (41)$$

Поскольку $\frac{n_i}{V} = C_i$, следовательно,

$$\bar{p}_i = C_i RT . \quad (42)$$

Для химического взаимодействия



$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d \cdot (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b \cdot (RT)^{a+b}} = K_c \cdot (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} , \quad (43)$$

где \bar{p}_i – равновесные парциальные давления;

$$\Delta n = (c + d) - (a + b) \quad (44)$$

– изменение числа моль газообразных веществ в реакции.

Константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше эта величина, тем больше степень превращения реагентов в продукты.

Связь константы равновесия с термодинамическими величинами

Значение константы равновесия связано с основными термодинамическими функциями ($\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$) следующим образом

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p , \quad (45)$$

где $\Delta_r G^\circ$ – изменение энергии Гиббса; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; K_p – константа равновесия.

Уравнение (45) называется уравнением изотермы химической реакции для состояния равновесия.

Учитывая, что $\Delta_r G_T^o = \Delta_r H_T^o - T \cdot \Delta_r S_T^o$, можно записать

$$-RT \ln K_p = \Delta_r H_T^o - T \cdot \Delta_r S_T^o,$$

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_r H_T^o}{RT} + \frac{\Delta_r S_T^o}{T}}. \quad (46)$$

Соотношения (45) и (46) позволяют непосредственно выявить влияние как энтальпийного фактора, так и энтропии на константу равновесия обратимых химических реакций.

Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье

Изменение условий (температура, давление, концентрация), при которых система находится в состоянии химического равновесия, вызывает нарушение равновесия в результате неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие, соответствующее новым условиям. Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом или смещением положения равновесия.

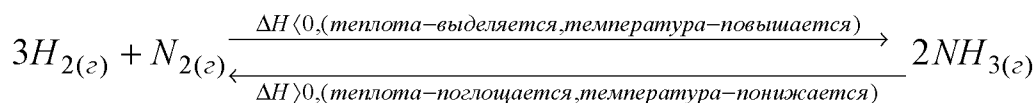
Направление смещения положения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется принципом Ле-Шателье:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить температуру, давление, концентрацию), то равновесие смещается в сторону того процесса, который уменьшает это воздействие.

1. Влияние температуры на состояние равновесия определяется знаком теплового эффекта:

при *повышении* температуры (нагревании) равновесие обратимой реакции смещается в сторону *эндотермической* реакции; при *понижении* температуры (охлаждении) равновесие обратимой реакции смещается в сторону *экзотермической* реакции.

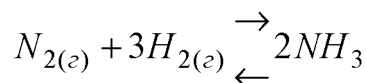
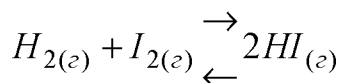
Например, для реакции



при *повышении* температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции – эндотермической, протекающей с поглощением теплоты.

2. Влияние давления на состояние равновесия определяется изменением объема или количества моль газообразных веществ в ходе реакции.

Например,



$$\Rightarrow \Delta V = 0,$$

т.к.

$$\Delta n = 2n(HI) - [n(H_2) + n(I_2)] = 0$$

Таким образом, ни увеличение, ни уменьшение давления не смещают это равновесие.

$$\Rightarrow \Delta V < 0,$$

т.к.

$$\Delta n = 2n(NH_3) - [n(N_2) + 3n(H_2)] = -2$$

Таким образом, увеличение давления приведет к смещению равновесия вправо, а уменьшение – влево.

3. Влияние концентрации реагирующих веществ на состояние равновесия:

при увеличении концентрации какого-либо вещества (путем его добавления) равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество реагирует, т. е. расходуется. При уменьшении концентрации какого-либо вещества равновесие обратимой реакции смещается в сторону реакции, по которой это вещество образуется.

Например, для обратимой реакции $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_3$ увеличение концентрации исходных веществ (N_2 или H_2) будет смещать равновесие вправо, т.е. в сторону продуктов реакции, а при уменьшении концентрации этих веществ – влево, т.е. в сторону образования исходных веществ. При увеличении концентрации продукта реакции (NH_3) равновесие смещается влево, а при уменьшении концентрации – вправо.

2.4. Фазовое равновесие

Гетерогенные равновесия, связанные с переходом вещества из одной фазы в другую без изменения химического состава, называются фазовыми.

Одним из наиболее общих законов гетерогенных равновесий (в том числе и фазовых) является правило фаз Гиббса (1876 г.):

в равновесной многофазной системе число степеней свободы C равно числу независимых компонентов системы K минус число фаз Φ плюс 2, где два – это число внешних факторов (p и T)

$$C = K - \Phi + 2 \quad (48)$$

Компонент – химически однородное вещество, являющееся независимым составляющим веществом системы, может быть выделено из системы и существовать изолированно любое время.

Например, для раствора хлорида калия (KCl) число компонентов равно 2.

В качестве независимых компонентов выбираются те вещества, наименьшее число которых достаточно для образования как всей системы, так и любой ее фазы.

Например, для образования равновесной системы из трех составляющих веществ $CaO_{(тв)}$, $CaCO_{3(тв)}$ и $CO_{2(г)}$ при определении фаз достаточно взять два любых вещества, т.к. третье получается посредством реакции



Следовательно, число независимых компонентов в данном случае равно двум.

Фаза – часть системы, отделенная от других ее частей поверхностью раздела, переходя через которую свойства меняются скачкообразно.

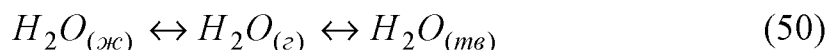
Например, в равновесной системе, описанной уравнением (49), число фаз равно 2.

Степень свободы – число условий (T , p , C), которые можно менять произвольно в известных пределах, не меняя при этом числа или вида фаз.

Гетерогенные многофазные системы могут быть классифицированы:

- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. По числу степеней свободы: | 2. По числу компонентов: |
| • инвариантные ($C = 0$); | • однокомпонентные ($K = 1$); |
| • моновариантные ($C = 1$); | • двухкомпонентные ($K = 2$); |
| • бивариантные ($C = 2$); | • трехкомпонентные ($K = 3$); |
| • поливариантные ($C > 2$); | |

Рассмотрим равновесную гетерогенную систему



Для геометрического изображения равновесного состояния гетерогенных систем используют диаграммы состояния.

Диаграмма состояния, описывающая систему (50), представлена на рис. 3.

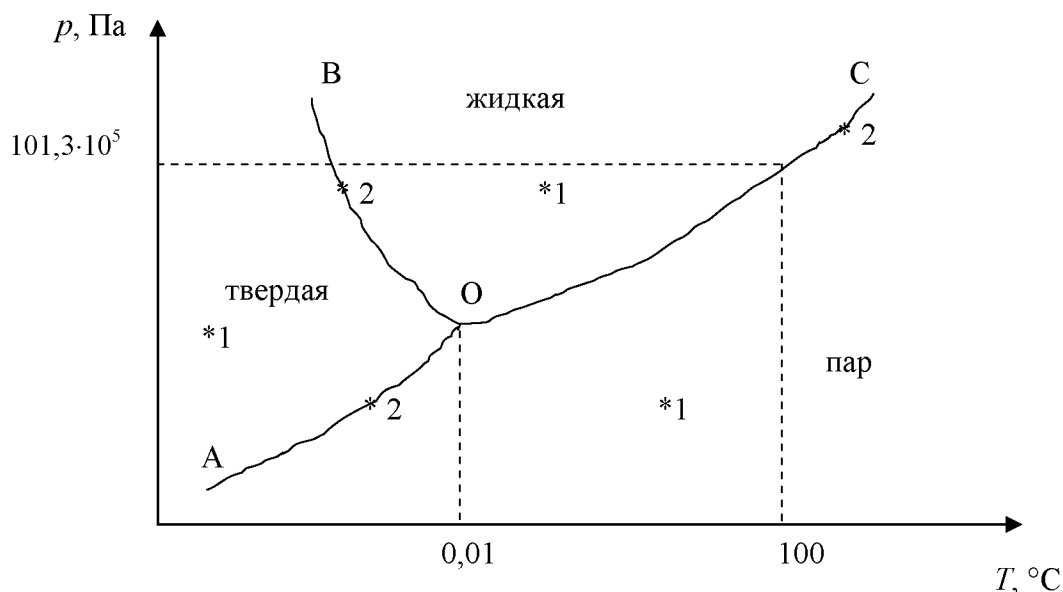


Рис. 3. Диаграмма состояния воды

Каждой фазе (жидкой, твердой, газообразной) отвечает определенное поле диаграммы, ограниченное от других фаз линией, характеризующей равновесие между данными двумя фазами ($C_1 = 1 - 1 + 2 = 2$).

Кривая OA отвечает равновесию в системе лед – пар (кривая возгонки); кривая OC – равновесию в системе вода – пар (кривая испарения); кривая OB – равновесию в системе лед – вода (кривая плавления).

Следовательно, каждая кривая относится к двухфазной системе. Такие системы являются моновариантными ($C_2 = 1 - 2 + 2 = 1$).

Например, кривая OC является кривой давления насыщенного пара над жидкой водой. Эта кривая показывает, что каждой температуре соответствует одно определенное давление пара, и, наоборот, каждому давлению соответствует определенная температура, при которой вода и пар находятся в равновесии. Так, при температуре 100°C (см. рис. 3) обе фазы находятся в равновесии между собой только когда давление водяного пара равно $101,3 \cdot 10^5$ Па. Изменение давления пара при той же температуре приведет к однофазной системе.

В точке O пересекаются все три кривые, характеризующие равновесие в указанных двухфазных системах. Эта точка отвечает равновесию между всеми тремя фазами: лед – вода – пар и называется тройной.

Согласно правилу фаз (48) число степеней свободы в тройной точке равно нулю ($C_0 = 1 - 3 + 2 = 0$). Равновесие в этой системе возможно только при строго определенных условиях ($p = 610,5 \text{ Па}$, $T = 0,01^{\circ}\text{C}$).

Правило фаз помогает анализировать сложные химические процессы, протекающие в гетерогенных системах.

3. РАСТВОРЫ

3.1. Основные характеристики растворов

Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями.

Раствор – *гомогенная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов.*

Растворы бывают:

- 1) *твердыми* – твердые растворы или сплавы (например, сплав серебра и золота);
- 2) *газообразными* – газообразные растворы или смеси газов (например, смесь азота и кислорода);
- 3) *жидкими* – могут быть построены по типу жидкость – газ, жидкость – жидкость, жидкость – твердое вещество (например, водный раствор сахара, кровь, водный раствор поваренной соли).

Отсутствие у растворов постоянного состава, неприменимость к ним законов эквивалентов и кратных отношений сближают их с механическими смесями, но однородность, тепловые и объемные эффекты – с химическими соединениями.

Способы выражения состава растворов

На практике состав растворов выражают с помощью следующих величин:

- а) *безразмерных* – массовая и мольная доли;
- б) *размерных* – молярная концентрация вещества, молярная концентрация вещества эквивалентов, моляльность.

Основные способы выражения концентрации растворов приведены в табл. 2.

Растворимость

Растворимость – это способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Мерой растворимости вещества при данных условиях является его содержание в насыщенном растворе, т.е. там, где установилось равновесие между раствором и веществом, которое осталось нерастворенным.

Основные способы выражения концентрации растворов

Вид концентрации	Математическая формула	Пример
<p>Массовая доля растворенного вещества – это отношение массы растворенного вещества ($m_{в-ва}$) к массе раствора ($m_{р-ра}$)</p>	$\omega_{р.в.} = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} \cdot 100\% \quad (51)$ <p>следует учесть, что</p> $m_{р-ра} = \rho_{р-ра} \cdot V_{р-ра} \quad (52)$ $m_{р-ра} = m_{р.в.} + m_{р-ля} \quad (53)$ <p>где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества (г); $m_{р-ра}$ – масса раствора (г); $\rho_{р-ра}$ – плотность раствора (г/мл); $V_{р-ра}$ – объем раствора (мл)</p>	<p>4,8 г H_2SO_4 содержится в 24 г раствора. Тогда</p> $\omega_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{р-ра}} \cdot 100\%$ $\omega_{H_2SO_4} = \frac{4,8}{24} \cdot 100\% = 20\%$ <p>т. е. в 100 г раствора содержится 20 г серной кислоты</p>
<p>Молярная концентрация растворенного вещества (или молярность) – это отношение количества моль растворенного вещества (n) к объему раствора (V) или число моль растворенного вещества в 1 литре раствора</p>	$C_{в-ва} = \frac{n_{в-ва}}{V_{р-ра}} \text{ (моль/л)} \quad (54)$ $C_{в-ва} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot V_{р-ра}}, \quad (55)$ <p>где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества (г); $M_{в-ва}$ – молярная масса растворенного вещества (г/моль); V – объем раствора (л)</p>	<p>В 500 мл раствора содержится 28 г КОН. Тогда</p> $C_{KOH} = \frac{2,8г}{56г/моль \cdot 0,5л} = 0,1 \text{ моль/л}$ <p>т. е. в 1 литре раствора содержится 0,1 моль гидроксида калия.</p>

Вид концентрации	Математическая формула	Пример
<p>Молярная концентрация эквивалента растворенного вещества – это отношение количества эквивалентов (числа моль эквивалентов) растворенного вещества ($n_{\text{экв}}$) к объему раствора (V) (или число моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора)</p>	$C\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z} B\right)}{V_{p-pa}} \quad (\text{моль}_{\text{экв}}/\text{л}) \quad (56)$ $C\left(\frac{1}{z} B\right) = \frac{m_{в-ва}}{M\left(\frac{1}{z} B\right) \cdot V_{p-pa}}, \quad (57)$ <p>где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества (г); $M\left(\frac{1}{z} B\right)$ – молярная масса эквивалентов растворенного вещества (г/моль_{экв}); V – объем раствора (л)</p>	<p>В 100 мл раствора содержится 0,365 г HCl. Тогда</p> $C\left(\frac{1}{1} HCl\right) = \frac{0,365\text{г}}{36,5\text{г/моль}_{\text{экв}} \cdot 0,1\text{л}} = 0,1\text{моль}_{\text{экв}}/\text{л}$ <p>т. е. в 1 литре раствора содержится 0,1 моль эквивалентов соляной кислоты</p>
<p>Моляльная концентрация (моляльность) – это количество моль растворенного вещества (n) в 1 кг растворителя (или в 1000 г растворителя).</p>	$C_{m(в-ва)} = \frac{n_{в-ва}}{m_{\text{растворителя}}} \quad (\text{моль/кг}) \quad (58)$ $C_{m(в-ва)} = \frac{m_{в-ва}}{M_{в-ва} \cdot m_{p-ля}}, \quad (59)$ <p>где $m_{в-ва}$ – масса растворенного вещества (г); $M_{в-ва}$ – молярная масса растворенного вещества (г/моль); $m_{p-ля}$ – масса растворителя (кг)</p>	<p>В 500 г воды (т.е. растворителя) содержится 40 г NaOH. Тогда</p> $C_{m(NaOH)} = \frac{40\text{ г}}{40\text{ г/моль} \cdot 0,5\text{ кг}} = 2\text{ моль/кг}$ <p>т. е. в 1 кг воды содержится 2 моль NaOH.</p>

Вид концентрации	Математическая формула	Пример
<p>Молярная доля растворенного вещества – это отношение количества моль растворенного вещества к сумме количеств (к сумме моль) всех веществ, составляющих раствор</p>	$\chi_{p.v.} = \frac{n_{в-ва}}{n_{в-ва} + n_{p-ля}} \cdot 100\% \quad (60)$ <p>где $n_{в-ва}$ – количество моль растворенного вещества (моль); $n_{p-ля}$ – количество моль растворителя (моль)</p>	<p>49 г H₂SO₄ растворено в 36 г воды. Тогда</p> $n_{H_2SO_4} = \frac{49г}{98г / моль} = 0,5 моль$ $n_{H_2O} = \frac{36г}{18г / моль} = 2 моль$ $\chi_{H_2SO_4} = \frac{0,5}{0,5 + 2,0} = 0,2$ <p>т.е. молярная доля H₂SO₄ в растворе равна 0,2</p>

В зависимости от содержания растворенного вещества раствор может быть:

1) *насыщенным* – раствор, который находится в равновесии с твердой фазой растворенного вещества и содержит максимально возможное при данных условиях количество этого вещества;

2) *ненасыщенным* – раствор, концентрация вещества в котором ниже концентрации насыщенного раствора, т.е. ниже его растворимости;

3) *пересыщенным* – раствор, в котором содержится вещества больше, чем определяется его растворимостью.

Количественно растворимость выражается *коэффициентом растворимости* – массой вещества, способного раствориться в 100 г растворителя при данной температуре.

Для газов иногда коэффициент растворимости выражают в миллилитрах газа, способного раствориться в 1000 г растворителя (или в 1 л растворителя) при данной температуре и давлении.

Растворимость вещества зависит:

– от природы растворенного вещества и природы растворителя (в этом случае полярные вещества (HCl , $NaCl$) лучше растворяются в полярных растворителях (вода), а неполярные вещества лучше растворяются в неполярных или малополярных растворителях);

– от температуры (с повышением температуры путем нагревания растворимость большинства твердых веществ, как правило, увеличивается, растворимость газов (H_2 , O_2) в воде с повышением температуры уменьшается);

– от давления (для растворимости газов)

3.2. Общие свойства растворов неэлектролитов

Растворы имеют ряд свойств, которые при данной температуре зависят только от числа частиц растворенного вещества. Эти свойства называют коллигативными: чем больше частиц в растворе, тем сильнее выражены коллигативные свойства.

К коллигативным свойствам относятся:

– понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;

– повышение температуры кипения раствора;

– понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора;

– осмотическое давление.

Рассмотрим эти свойства в отдельности.

1. Давление пара растворов.

Над любой жидкостью (растворителем или раствором) устанавливается определенное давление пара, насыщающее пространство.

Это давление характеризует состояние равновесия между жидкой фазой (раствором) и находящимся над нею паром



Смещение этого равновесия зависит от термодинамических условий и подчиняется принципу Ле-Шателье. Поэтому если в жидкость внесено практически нелетучее вещество, то число молекул растворителя, испаряющихся с поверхности жидкости, сокращается, что вызывает уменьшение давления пара над раствором, и равновесие устанавливается при более низком давлении, чем для чистого раствора.

Согласно **закону Рауля**

относительное понижение парциального давления насыщенного пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно мольной доле растворенного вещества

$$\frac{p^{\circ} - p}{p^{\circ}} = \chi_v, \quad (61)$$

где p° – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором; χ_v – мольная доля растворенного вещества.

2. Температура кипения и кристаллизации разбавленных растворов.

Фазовые превращения при образовании растворов могут быть описаны температурами кипения и кристаллизации, которые вследствие понижения давления пара над раствором отличаются от соответствующих значений для чистых растворителей и зависят от концентрации растворенных веществ.

Любая жидкость кипит, когда давление ее насыщенного пара достигнет величины внешнего давления.

*Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости равно нормальному давлению (760 мм рт. ст. или 101325 Па), называется **нормальной температурой кипения.***

Согласно закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже давления насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре (рис. 4).

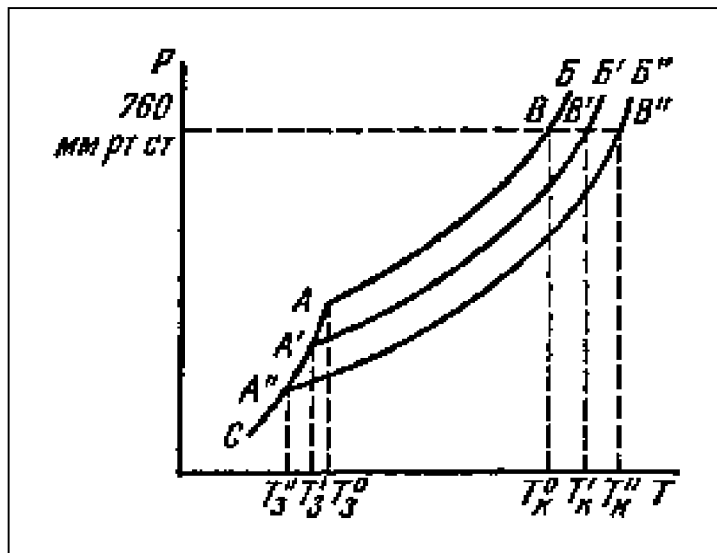


Рис. 4. Диаграмма зависимости давления пара над водой и раствором от температуры

Следовательно, при температуре кипения чистого растворителя давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества не достигает нормального давления и раствор кипит при более высокой температуре.

Любая жидкость кристаллизуется, когда давление ее насыщенного пара равно давлению насыщенного пара соответствующих кристаллов. При температуре кристаллизации чистого растворителя давление насыщенного пара растворителя над раствором не достигает давления пара кристаллов и из раствора чистый растворитель кристаллизуется при более низкой температуре (см. рис. 4).

Для сильно разбавленных растворов в различных растворителях Раулем было установлено:

понижение температуры кристаллизации или повышение температуры кипения разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества

$$\Delta T_{кр} = T_{кр(p-pa)} - T_{кр}^0 = K \cdot C_m \quad (62)$$

$$\Delta T_{кин} = T_{кин(p-pa)} - T_{кин}^0 = E \cdot C_m, \quad (63)$$

где $\Delta T_{кр}$ – понижение температуры кристаллизации; $\Delta T_{кин}$ – повышение температуры кипения; $T_{кр(p-pa)}$ и $T_{кин(p-pa)}$ – температуры кристаллиза-

ции и кипения раствора соответственно; $T_{кр}^0$ и $T_{кип}^0$ – температуры кристаллизации и кипения чистого растворителя соответственно; K – криоскопическая константа, показывает понижение температуры замерзания раствора, содержащего 1 моль вещества в 1 кг растворителя (т.е. $C_m = 1 \text{ моль/кг}$); E – эбуллиоскопическая константа, показывает повышение температуры кипения раствора, содержащего 1 моль вещества в 1 кг растворителя; C_m – моляльность раствора, *моль/кг*.

3. Осмотическое давление.

При соприкосновении раствора и чистого растворителя, которые разделены полупроницаемой (т.е. проницаемой только для молекул растворителя) мембраной, растворитель проникает в раствор, преодолевая избыточное давление до достижения его равновесного значения – осмотического давления.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Осмотическое давление может быть определено по **закону Вант-Гоффа**:

осмотическое давление численно равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно при данной температуре находилось в состоянии идеального газа и занимало объем, равный объему раствора

$$P_{осм} = C_v \cdot R \cdot T, \quad (64)$$

где $P_{осм}$ – осмотическое давление, Па; C_v – молярная концентрация, *моль/м³*; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К).

4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

4.1. Общие свойства растворов электролитов

Общая закономерность зависимости свойств разбавленных растворов от числа частиц растворенного вещества (понижение давления пара, величина осмотического давления, изменение температур, кристаллизация и кипение) оказалась справедливой только для растворов органических веществ в воде и для растворов в органических растворителях. Для водных растворов кислот, солей, оснований было обнаружено отклонение от законов Рауля и Вант-Гоффа.

Например, раствор, содержащий в 100 г воды один моль хлорида натрия $NaCl$, замерзает не при температуре $-1,86\text{ }^\circ\text{C}$, а при $-3,36\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. примерно вдвое ниже. Значит при растворении $NaCl$ частиц в растворе стало в два раза больше, и поэтому они вызвали в два раза большее понижение температуры замерзания по сравнению с одномолярным раствором неэлектролита.

Наряду с этим растворы, для которых характерны отклонения от законов разбавленных растворов, обладают значительной электрической проводимостью. Это можно объяснить наличием в растворе заряженных частиц.

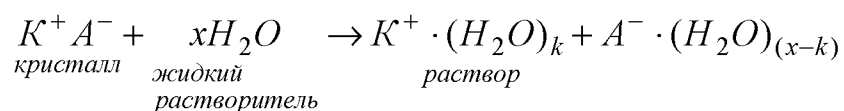
Вещества, водные растворы или расплавы, которые проводят электрический ток, называются электролитами.

Распад электролитов на ионы под действием молекул растворителя называется электролитической диссоциацией.

Основные положения теории электролитической диссоциации были предложены шведским ученым С. Аррениусом (1887 г.).

Согласно современным представлениям электролитическая диссоциация в растворе происходит в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя.

Например, процесс растворения в воде вещества K^+A^- (вещество с ионной связью) может быть записан следующим образом:



Ассоциации $K^+ \cdot (H_2O)_k$ и $A^- \cdot (H_2O)_{(x-k)}$ представляют собой гидратированные катионы и анионы.

Количественными характеристиками электролитической диссоциации являются:

1) **степень электролитической диссоциации α** – отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N_u), к общему числу молекул растворенного вещества в растворе (N_o)

$$\alpha = \frac{N_u}{N_o} \quad (65)$$

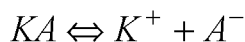
По степени диссоциации электролиты условно делят на сильные ($\alpha > 30\%$) и слабые ($\alpha < 3\%$).

Степень диссоциации зависит:

- от природы растворителя;
- от температуры;
- от концентрации раствора (например, концентрированная (безводная) уксусная кислота не проводит электрический ток, а разбавленная проводит).

Применительно к сильным электролитам (их α приближается к 1) понятие «степень диссоциации» носит условный характер.

2) **константа электролитической диссоциации (K_∂)** – константа химического равновесия для процесса диссоциации электролита



$$K_\partial = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}, \quad (66)$$

где $[K^+]$ и $[A^-]$ – равновесные концентрации ионов K^+ и A^- соответственно; $[KA]$ – концентрация непродиссоциировавших молекул KA .

Константа диссоциации зависит:

- от природы электролита;
- от температуры.

Количественная зависимость между α и K_∂ для растворов слабых электролитов описывается **законом разведения Оствальда**

$$K_\partial = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}, \quad (67)$$

где α – степень диссоциации; C – начальная концентрация электролита; K_∂ – константа диссоциации.

Таким образом, с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Находящиеся в растворе частицы-ионы и непродиссоциировавшие молекулы оказывают одинаковое влияние на физические свойства растворов электролитов.

С учетом степени диссоциации к растворам электролитов можно применить законы Рауля и Вант-Гоффа, вводя поправочный коэффициент i (изотонический коэффициент – коэффициент Вант-Гоффа).

Изотонический коэффициент (i) – это отношение суммы числа ионов и непродиссоциировавших молекул электролитов к начальному числу молекул.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз в растворе электролита возрастает общее число частиц по сравнению с числом молекул, введенных в раствор.

Изотонический коэффициент может быть выражен через степень электролитической диссоциации α

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где N – число молекул электролита; α – степень диссоциации электролита; n – количество ионов, на которые распадается молекула электролита при диссоциации.

В связи с этим законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов будут иметь вид

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{in_B}{in_B + n_S} \quad (68)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = iEC_m \quad (69)$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = iK \cdot C_m \quad (70)$$

$$p_{\text{осм}} = iCRT \quad (71)$$

4.2. Ионные реакции в растворах

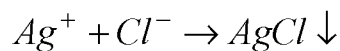
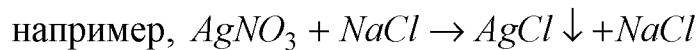
Ионные реакции – реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения.

Ионные реакции могут быть обратимыми и необратимыми.

Обратимые реакции ионного обмена протекают с участием сильных электролитов. Например, $K^+ + Cl^- + Na^+ + NO_3^- \rightarrow K^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^-$.

Это означает, что реакция практически не происходит, и если выпарить раствор досуха, то твердый остаток будет представлять собой смесь четырех солей. Преимущественное выделение при упаривании той или иной соли определяется ее растворимостью.

Необратимые реакции ионного обмена протекают в сторону образования:
а) осадков (малорастворимых веществ):



В насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита устанавливается равновесие между осадком (твёрдой фазой) электролита и ионами электролита в растворе, в рассматриваемом примере это равновесие $AgCl_{(мс)} \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$.

Константа равновесия этого процесса имеет вид

$$K_c = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl_{(мс)}}.$$

При постоянной температуре K_c и $[AgCl_{(мс)}]$ будут иметь постоянные значения, т.к. растворимость электролита $AgCl_{(мс)}$ в воде постоянна и часть его, содержащаяся в растворе, полностью диссоциирована (вследствие малой концентрации раствора). Поэтому произведение двух постоянных величин будет также величиной постоянной, которая называется произведением растворимости (ПР)

$$ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Для реакции в общем виде $A_2B_3_{(мс)} \rightarrow 2A^{3+} + 3B^{2-}$ выражение для произведения растворимости будет иметь вид

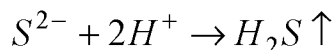
$$ПР_{A_2B_3} = [A^{3+}]^2 \cdot [B^{2-}]^3 \quad (72)$$

Таким образом, *произведение концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого сильного электролита при данной температуре есть величина постоянная (табличная), называемая **произведением растворимости***.

Произведение растворимости позволяет регулировать процессы образования и растворения труднорастворимых веществ. Например, для $AgCl$ в зависимости от величины произведения концентраций ионов $[Ag^+]$ и $[Cl^-]$, и сравнив ее с табличным значением произведения растворимости ($ПР_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$), можно сделать следующие выводы:

- если $ПР_{AgCl} > [Ag^+] \cdot [Cl^-]$, то раствор ненасыщен, осадок не образуется;
- если $ПР_{AgCl} < [Ag^+] \cdot [Cl^-]$, раствор насыщен, осадок образуется до тех пор, пока $ПР_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$;

б) газообразных (легколетучих) веществ:

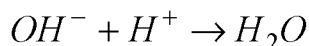


Если эту реакцию проводить до конца в открытом сосуде, то H_2S удаляется из сферы реакции, т.е. не может участвовать в обратном процессе, и данная реакция идет практически до конца.

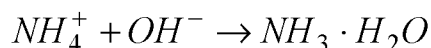
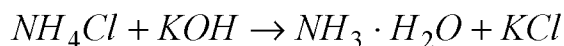
в) слабых электролитов (малодиссоциирующих соединений):

например,

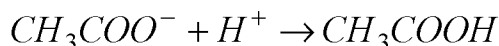
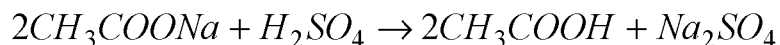
- образование воды: $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



- образование слабого основания:

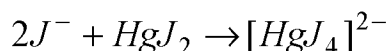
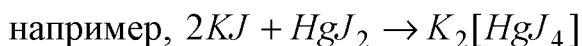


- образование слабой кислоты:



При образовании малодиссоциирующих соединений происходит связывание ионов реагирующих веществ и растворы становятся слабыми проводниками электрического тока;

г) комплексных ионов:



Ионное произведение воды

Вода является одним из наиболее распространенных в природе веществ. Молекула воды имеет угловое строение (рис. 5).

В молекуле воды связь между атомами водорода и кислорода является полярной. При указанном расположении атомов в молекуле это приводит к асимметрии в распределении электрических зарядов, к ее полярности (дипольный момент $\mu = 2,9 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

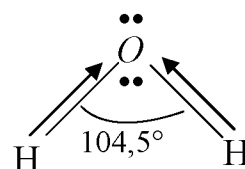


Рис. 5. Строение молекулы воды

Высокая полярность молекулы – одна из важнейших причин высокой активности воды при многих химических взаимодействиях. Поляр-

ность является причиной электролитической диссоциации в воде солей, кислот, оснований, с ней связана растворимость электролитов в воде, гидролизуемость соединений и т.д.

Способность молекул воды к образованию водородных и донорно-акцепторных связей оказывает сильное влияние на состояние и свойства растворов.

Упрощенное уравнение, отражающее процесс электролитической диссоциации воды



Запишем выражение для константы ионизации воды

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,86 \cdot 10^{-16}, \quad (73)$$

где K_{H_2O} – константа электролитической диссоциации воды.

Пусть $V_{H_2O} = 1$ л, тогда молярная концентрация составит $[H_2O] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,56$ (моль/л) (т.к. при н.у. $\rho_{H_2O} = 1$ г/л, т.е. $m_{H_2O} = \rho \cdot V = 1 \cdot 1000 = 1000$ г).

$$\text{Следовательно, } K_{H_2O} = 1,86 \cdot 10^{-16} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,56}$$

$$\Rightarrow [H^+] \cdot [OH^-] = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Согласно полученному уравнению для воды и водных растворов различных веществ при определенной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная, которая называется **ионным произведением воды** (K_s, K_w).

Таким образом, при 25 °С

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad (74)$$

а $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л.

Величина ионного произведения воды возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличивается степень электролитической диссоциации воды и возрастают концентрации протонов водорода и гидроксид-ионов.

Водородный показатель среды

Водные растворы различных соединений могут давать кислую, щелочную или нейтральную реакцию. Реакция среды зависит от соотношения концентраций ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$.

Поскольку абсолютные значения концентраций ионов H^+ и OH^- выражаются очень малыми числами, то для удобства введено понятие – водородный показатель среды.

Водородный показатель среды (рН раствора) – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов H^+

$$pH = -\lg[H^+], [H^+] = 10^{-pH} \quad (75)$$

По аналогии введено понятие **гидроксильного показателя (рОН раствора)** – отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов OH^-

$$pOH = -\lg[OH^-], [OH^-] = 10^{-pOH} \quad (76)$$

Используя формулы (75) и (76), выражение (74) можно записать

$$pH + pOH = 14 \quad (77)$$

Следовательно, соотношения между реакцией среды, концентрацией ионов и значением водородного показателя будут следующими:

Среда	Соотношения между концентрациями ионов	Знак рН
нейтральная	$[H^+] = [OH^-]$	$pH = 7$
кислая	$[H^+] > [OH^-]$	$pH < 7$
щелочная	$[H^+] < [OH^-]$	$pH > 7$

На практике для определения реакции среды часто используют индикаторы.

Кислотно-основные индикаторы – вещества, изменяющие свою окраску в зависимости от концентрации водородных ионов или гидроксид-ионов в растворе, т.е. в зависимости от рН среды.

Реакции гидролиза

Гидролиз солей – реакция из обменного разложения водой, ведущая к образованию более слабого электролита, чем исходная соль (т.е. кислоты, основания и ионов HA^- и $KtOH^+$).

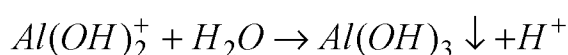
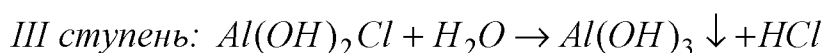
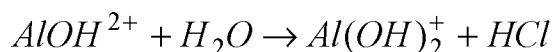
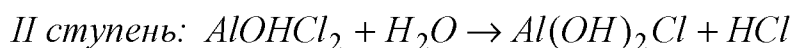
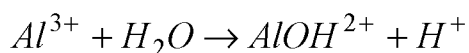
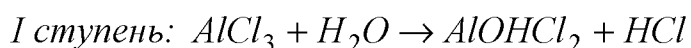
Основные направления протекания реакций гидролиза представлены в табл. 3.

При наличии в растворе многозарядных ионов ($2+$, $3+$, $2-$, $3-$) гидролиз идет ступенчато. При этом надо учитывать, что гидролиз при обычных условиях идет в достаточной мере только по первой ступени, а по второй, третьей ступеням – в очень незначительной степени. Усилить гидролиз можно разбавлением раствора, нагреванием системы.

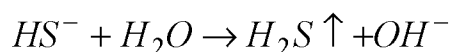
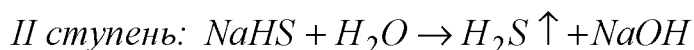
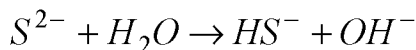
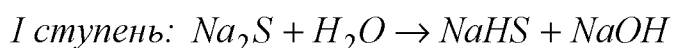
При появлении в растворе катиона с зарядом $2+$, $3+$ и аниона с зарядом $2-$, $3-$ может наступать взаимное усиление гидролиза при условии, что катион и анион вызывают гидролиз, т.е. смещают равновесие диссоциации воды. В этом случае гидролиз идет необратимо до конца.

Например, при сливании растворов $AlCl_3$ и Na_2S происходит гидролиз каждой из указанных солей:

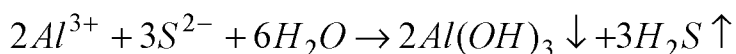
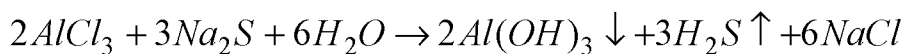
1) гидролиз $AlCl_3$:



2) гидролиз Na_2S :



Таким образом, суммарно можно записать:



В данном случае гидроксильные группы OH^- , образующиеся при гидролизе Na_2S , взаимодействуют с ионами H^+ , образующимися при гидролизе $AlCl_3$ с образованием малодиссоциирующего вещества – воды. В итоге происходит разбавление раствора, и равновесие реакций гидролиза обеих солей смещается в сторону образования конечных продуктов, т.е. происходит усиление гидролиза.

Таблица 3

Направления протекания реакций гидролиза

Тип соли	Пример	Уравнение реакции гидролиза	Реакция среды
соль сильного основания и сильной кислоты	$NaCl$ KNO_3 Na_2SO_4	гидролизу не подвергаются, так как при их взаимодействии с водой не могут быть получены слабые электролиты. В системе $H_2O \leftrightarrow H^+OH^-$ не нарушается	нейтральная $pH = 7$
соль сильного основания и слабой кислоты	Na_2CO_3 KNO_2 Na_2SO_3	гидролиз Na_2CO_3 : I ступень: $Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + OH^-$ $CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$ II ступень: $NaHCO_3 + H_2O \rightarrow NaOH + H_2CO_3 (H_2CO_3 \xrightarrow{-CO_2} H_2O)$ $HCO_3^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + OH^-$	в растворе остается избыток гидроксид-ионов, среда щелочная $pH > 7$
соль слабого основания и сильной кислоты	$ZnCl_2$ $Cu(NO_3)_2$ $Fe(NO_3)_3$	гидролиз $ZnCl_2$: I ступень: $ZnCl_2 + H_2O \rightarrow ZnOHCl + HCl$ $Zn^{2+} + H_2O \rightarrow ZnOH^+ + H^+$ II ступень: $ZnOHCl + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + HCl$ $ZnOH^+ + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + H^+$	в растворе остается избыток катионов водорода, среда кислая $pH < 7$
соль слабого основания и слабой кислоты	Al_2S_3 $(NH_4)_2S$ NH_4CN	гидролиз NH_4CN : $NH_4CN + H_2O \rightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCN$; $NH_4^+ + CN^- + H_2O \rightarrow NH_3 \cdot H_2O + HCN$	реакция среды условно нейтральная*

*при строгом определении реакции среды для этого вида солей необходимо сравнить численные значения констант диссоциации кислоты и основания, образующихся в результате гидролиза.

4.3. Окислительно-восстановительные процессы

Химические реакции можно подразделить на два типа: реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагентов (например, реакции обмена, происходящие в растворах, некоторые реакции соединения и разложения), и реакции, при которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов.

Реакции, относящиеся ко второму типу, называются окислительно-восстановительными.

Окислительно-восстановительные реакции:

- *это такие реакции, которые протекают с переходом электронов от одних атомов (восстановителя) к другим (окислителя)*

или

- *это реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ.*

Окислительно-восстановительными реакциями являются большинство лабораторных, промышленных и природных процессов.

Степень окисления – условный заряд, который приписывают данному химическому элементу в соединении исходя из предположения о полном смещении электронной плотности от менее электроотрицательного к более электроотрицательному элементу.

Например, $H_2^{+1}O^{-2}$, $H^{+1}N^{+5}O_3^{-2}$, $K^{+1}Mn^{+7}O_4^{-2}$.

Степень окисления изменяется либо в результате полного перехода электронов от одного участника процесса к другому, либо за счет перераспределения электронной плотности между атомами реагентов.

При протекании окислительно-восстановительных реакциях происходит процесс окисления и процесс восстановления.

В качестве окислителей и восстановителей могут выступать как простые и сложные вещества, так и ионы, содержащие в своем составе элементы, изменяющие степень окисления в процессе реакции.

Проявление окислительно-восстановительных свойств атомов различных элементов зависит:

1) от положения элемента в периодической системе:

- металлы в свободном состоянии могут быть только восстановителями (наиболее активные восстановители – щелочные и щелочно-земельные металлы);

- неметаллы (исключая фтор) в свободном состоянии способны проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства;

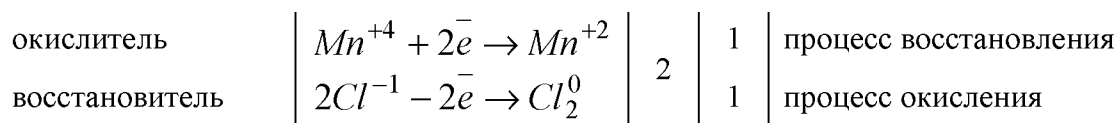
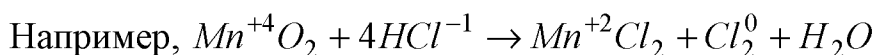
2) от степени окисления элемента в веществе:

Степень окисления элемента в соединении	Пример	Проявляемые окислительно-восстановительные свойства
максимальная	$Mn(VII) - KMnO_4^{+7}$ $Cr(VI) - K_2Cr_2O_7^{+6}$ $N(V) - HN^{+5}O_3$	участвует только в процессе восстановления, является только окислителем
минимальная	$S(II) - H_2S^{-2}$ $J(I) - KJ^{-1}$	участвует в процессе окисления, является только восстановителем
промежуточная	N_2^0, Cl_2^0	участвует в процессе окисления и восстановления, проявляет окислительно-восстановительную двойственность

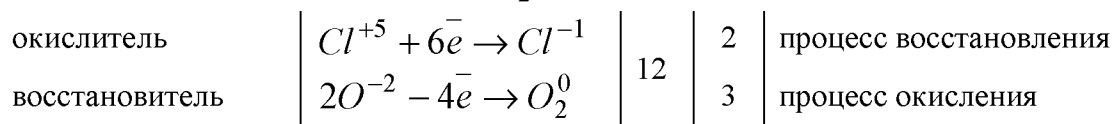
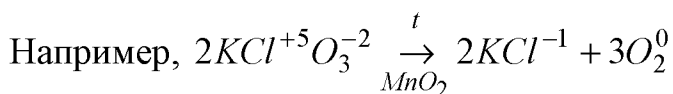
Классификация окислительно-восстановительных реакций

1. Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

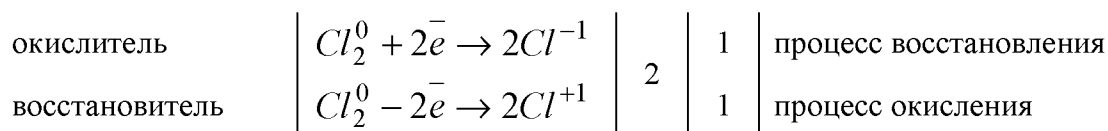
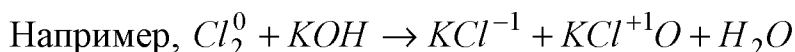
– реакции, в которых окислитель и восстановитель входят в состав разных веществ.



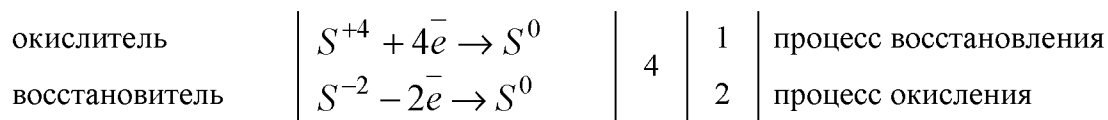
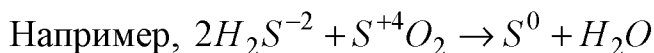
2. Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции – реакции, в которых окислитель и восстановитель (атомы разных элементов) находятся в составе одного вещества.



3. Диспропорционирование (самоокисление – самовосстановление) – реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент, в одной и той же степени окисления.



4. Конпропорционирование – реакции, в которых окислителем и восстановителем является один и тот же элемент в разных степенях окисления.



4.4. Электрохимические источники тока

Электрохимические процессы – химические процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или, наоборот, сами вызываются им.

Рассмотрим явления, происходящие на границе электрод – раствор.

Электродные потенциалы

Электрическим потенциалом называют величину, соответствующую энергии, которую нужно затратить или которую можно получить при переносе единицы электричества из бесконечности в данную точку.

Электродный потенциал – скачок потенциала, возникающий под влиянием ряда факторов, на границе металл – раствор электролита.

Рассмотрим для простоты равновесие между металлом и раствором какой-нибудь соли того же металла. Металлы, ионы которых обладают значительной способностью к переходу в раствор, будут заряжаться в таком растворе отрицательно, но в меньшей степени, чем в чистой воде. А металлы, ионы которых обладают слабой способностью к такому растворению, будут заряжаться при этом даже положительно вследствие того, что имеющиеся в растворе положительные ионы выделяются на металле первоначально с большей скоростью, чем происходит переход ионов из металла в раствор.

Если металл заряжен отрицательно (рис. 6), то катионы, находящиеся в растворе вблизи него, притягиваясь металлом, концентрируются около него, в особенности в слое, непосредственно прилегающем к поверхности металла. Анионы же отталкиваются металлом, и их концентрация в растворе вблизи металла будет понижена, в особенности в слое, непосредственно

прилежащем к поверхности металла. В результате раствор вблизи металла приобретает электрический заряд, противоположный по знаку заряду самого металла. Образуется, как принято говорить, **двойной электрический слой**.



Рис. 6. Двойной электрический слой

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор, содержащий ионы данного металла, на поверхности раздела металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов (скачок потенциала) между металлом и раствором.

Понятие о стандартных электродных потенциалах

Обычно определяют относительные электродные потенциалы. С этой целью измеряют ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартного (нормального) водородного электрода, потенциал которого принимают за 0, и электродом исследуемого металла (рис. 7).

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластину, покрытую слоем мелкоизмельченной платины, насыщенную водородом при давлении 0,1 МПа и погруженную в 1н раствор серной кислоты (рис. 8). Насыщенная водородом платиновая пластинка ведет себя как водородный электрод, у поверхности которого устанавливается равновесие $H_2 \leftrightarrow 2H \leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$.

Стандартный электродный потенциал металла – разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом (обозначим ее буквой ϕ).

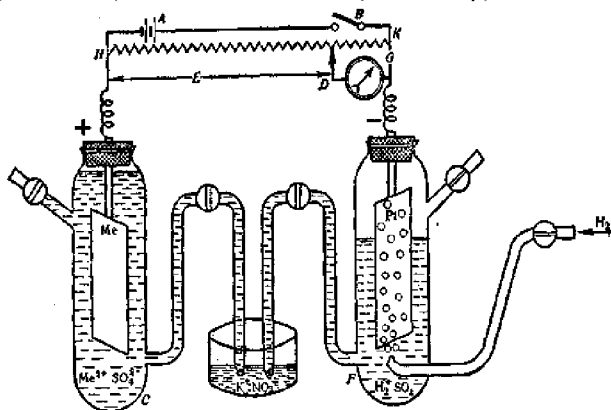


Рис. 7. Схема определения электродного потенциала

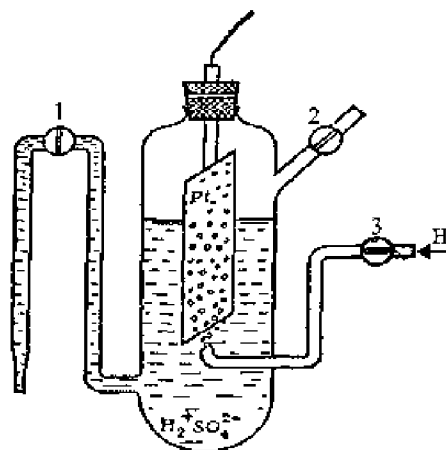


Рис. 8. Водородный электрод

Ряд электродных потенциалов называют также рядом напряжений («вытеснительный ряд» Н.Н. Бекетова):

каждый левее стоящий металл вытесняет каждый правее стоящий металл из раствора его соли. Металл с меньшим потенциалом всегда будет окисляться (анодом), с большим – восстанавливаться (катодом).

Уравнение Нернста

Зависимость электродного потенциала от концентрации одноименных ионов в растворе описывается уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}} \quad (78)$$

или

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}} \quad (\text{при } T = 298 \text{ K}), \quad (79)$$

где φ^0 – стандартный (нормальный) электродный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T – температура, К; F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль; $a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль/л; n – число электронов, принятых или отданных в ходе реакции.

Гальванические элементы

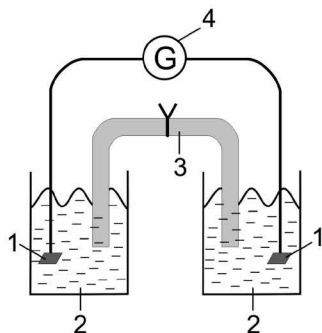


Рис. 9. Элемент Якоби-Даниэля. 1 – металлические электроды; 2 – растворы солей; 3 – солевой мостик; 4 – гальванометр

Гальванический элемент – это устройство, в котором химическая энергия непосредственно превращается в электрическую.

Устройство и принцип работы гальванических элементов рассмотрим на примере элемента Якоби – Даниэля. Элемент состоит из двух металлических электродов (медного и цинкового), погруженных в растворы солей этих металлов (рис. 9). Потенциал медного электрода можно рассчитать по

формуле $\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_{Cu^{2+}}$, ана-

логично потенциал цинкового электрода будет равен

$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln C_{Zn^{2+}}$. Если концентрации ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в

растворах равны между собой и равны 1 моль/л, то такой элемент называется *стандартным*.

Для нахождения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода необходимо вычесть потенциал анода $E = \varphi_K - \varphi_A$. В данном элементе катодом является медный электрод, а анодом – цинковый.

$$\text{Тогда } E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}.$$

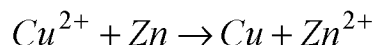
Подставим значения потенциалов электродов.

$$E = \left(\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} \right) + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \cdot \lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Zn^{2+}}}.$$

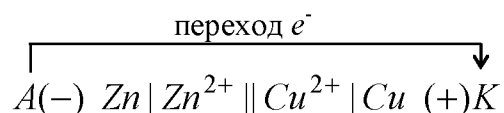
Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для меди и цинка равны соответственно $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$, $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$. Тогда ЭДС стандартного элемента Якоби – Даниэля будет равна $E = +0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В}$.

При работе гальванического элемента на катоде будет протекать реакция $Cu^{2+} + 2e = Cu$, а на аноде $Zn - 2e = Zn^{2+}$. Электроны во внешней цепи будут перемещаться от цинкового электрода к медному.

Суммарная реакция, протекающая в данном элементе



Схематическая запись элемента Якоби – Даниэля



При работе элемента концентрация ионов цинка будет увеличиваться, а концентрация ионов меди – уменьшаться. Поэтому при работе элемента его ЭДС со временем уменьшается. В подобных гальванических элементах можно использовать и другие металлические электроды.

4.5. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительная реакция, протекающая на электродах под действием электрического тока.

Общая схема установки для проведения электролиза изображена на рис. 10. Установка состоит из двух электродов, погруженных в раствор электролита, и внешнего источника тока.

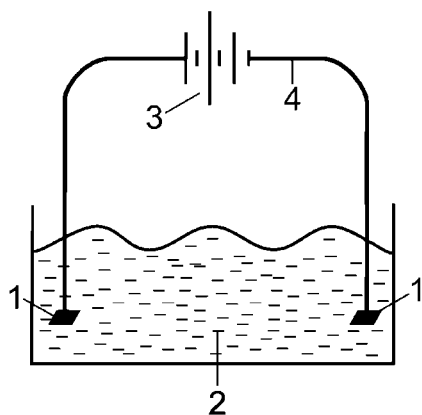


Рис. 10. Схема прибора для электролиза. 1 – электроды, 2 - электролит, 3 – источник тока, 4 – внешняя цепь

При проведении электролиза катод заряжен отрицательно, а анод – положительно. Рассмотрим электролиз водных растворов различных веществ.

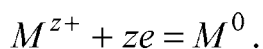
Возможные варианты катодных процессов (восстановления), если катион:

1) это H^+ – в этом случае катодный процесс записывается следующим образом:
 $2H^+ + 2e = H_2$;

2) это ион металла, находящегося в электрохимическом ряду напряжений после водорода: $M^{z+} + ze = M^0$;

3) это ион металла, находящегося в электрохимическом ряду напряжений до алюминия включительно:
 $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$;

4) это ион металла, находящегося в электрохимическом ряду напряжений между Al и H . Для этих ионов одновременно протекают реакции как их восстановления, так и реакция восстановления воды с выделением H_2 . Но в уравнение реакции записывают только восстановление металла



Возможные варианты анодных процессов (окисления), если анион:

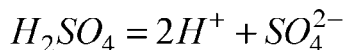
1) это гидроксид-ион OH^- , то анодный процесс записывается следующим образом: $4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O$;

2) это бескислородсодержащие анионы Cl^- , Br^- , I^- (\mathcal{E}^-), то уравнение: $2\mathcal{E}^- - 2e = \mathcal{E}_2$;

3) это анионы кислородсодержащих кислот (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) и F^- , то уравнение: $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$.

Рассмотрим примеры записей уравнений реакций электролиза для различных веществ.

1. Электролиз водного раствора серной кислоты



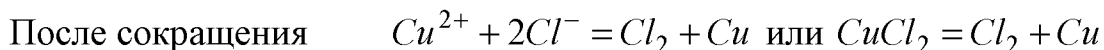
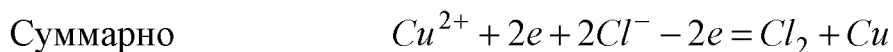
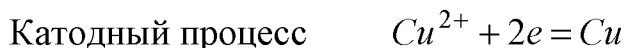
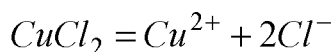
Катодный процесс $2H^+ + 2e = H_2$

Анодный процесс $2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+$

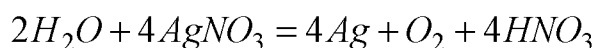
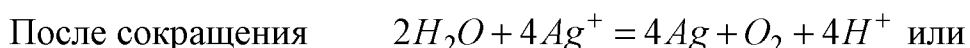
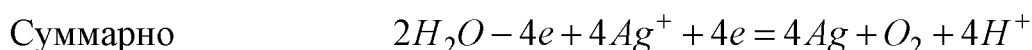
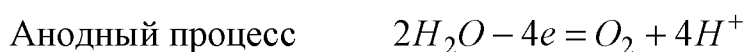
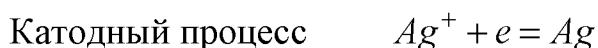
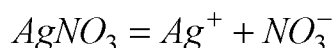
Суммарно $2H_2O - 4e + 4H^+ + 4e = 2H_2 + O_2 + 4H^+$

После сокращения $2H_2O = 2H_2 + O_2$

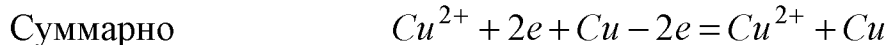
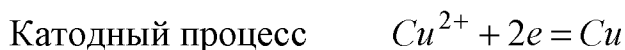
2. Электролиз водного раствора хлорида меди (II)



3. Электролиз водного раствора нитрата серебра



Рассмотренные примеры электродных процессов справедливы для инертных электродов, т.е. для электродов, не принимающих участие в электрохимическом процессе. Если материал электрода изменяется в процессе электролиза, то его называют активным электродом. Рассмотрим процесс электролиза водного раствора $CuSO_4$ с активным анодом (медным). Отличительной особенностью процесса электролиза с активным анодом является то, что происходит окисление материала электрода, а не компонентов раствора



Таким образом, при электролизе водного раствора $CuSO_4$ с медными электродами происходит перенос меди с анода на катод, а состав электролита не изменяется.

Количественные законы электролиза

Были установлены М. Фарадеем и носят названия законов Фарадея.

Первый закон Фарадея: *массы веществ, претерпевших изменения на электродах, прямо пропорциональны электрохимическим эквивалентам веществ.*

Электрохимическим эквивалентом называется масса вещества, изменяющаяся при прохождении 1 Кл электричества.

Второй закон Фарадея: масса вещества, претерпевшая изменения на электродах, прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества Q .

Объединяя первый и второй законы Фарадея, получим

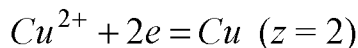
$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (80)$$

где M – молярная масса вещества, I – сила тока, t – время электролиза, z – число электронов, принимающих участие в полуреакции, F – постоянная Фарадея.

Для газообразных веществ можно записать аналогичное выражение

$$V = \frac{V_m \cdot I \cdot t}{z \cdot F}. \quad (81)$$

В качестве примера количественных расчетов по уравнению Фарадея определим, какая масса меди выделяется на катоде при электролизе раствора $CuCl_2$ током 6 А в течение 4 ч. Запишем полуреакцию восстановления меди



Подставим данные в уравнение Фарадея

$$m_{Cu} = \frac{64g / \text{моль} \cdot 6A \cdot 4 \cdot 3600c}{2 \cdot 96500Kл / \text{моль}} = 39,8g.$$

Реально масса или объем вещества будет меньше. Это связано с тем, что помимо основной реакции могут протекать побочные, также требующие расхода тока. Для учета побочных реакций вводят дополнительную величину – *выход по току* (η). Выход по току равен отношению практической массы (объема) вещества к массе (объему) вещества, рассчитанного по закону Фарадея

$$\eta = \frac{m_{np}}{m_m}. \quad (82)$$

Поскольку $m_m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$, то

$$m_{np} = \frac{\eta \cdot M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}. \quad (83)$$

4.6. Коррозия металлов

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием факторов окружающей среды, сопровождающийся выделением энергии и рассеиванием вещества.

Металлы играют важную роль в народном хозяйстве. Коррозия ежегодно разрушает до 10 % производимого в мире железа. Поэтому важным моментом при изучении свойств конструкционных материалов является рассмотрение вопросов устойчивости различных металлов, а также приемов защиты металлов от коррозии.

Разновидности коррозионных процессов

1. **Химическая коррозия.** Протекает в присутствии различных реагентов без присутствия воды.

2. **Электрохимическая коррозия.** Протекает в водных растворах электролитов.

Рассмотрим химическую и электрохимическую коррозию подробнее.

Химическая коррозия

Химическая коррозия обусловлена химическими реакциями между металлами и компонентами газовой фазы или контактирующего раствора.

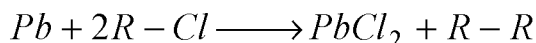
Так, при высокой температуре многие металлы способны реагировать с кислородом, находящимся в воздухе. При этом возможны два варианта.

1. Оксид металла обладает высокой адгезией к металлу. Поэтому пленка оксида, образовавшаяся на поверхности металла, предохраняет его от дальнейшего окисления. Первоначально коррозия протекает с высокой скоростью, но затем ее скорость резко падает практически до нуля и определяется скоростью диффузии атомов кислорода через слой оксида к металлу. Такое поведение характерно для алюминия и титана, которые образуют очень прочные и устойчивые пленки оксидов Al_2O_3 и TiO_2 , предохраняющие металлы от дальнейшего окисления.

2. Оксид металла является рыхлым, обладает низкой адгезией к поверхности металла или является летучим при данной температуре. В этом случае поверхностная пленка оксида не образуется и коррозия протекает с постоянной скоростью. Такой тип коррозии наблюдается для железа (образование рыхлого Fe_2O_3), вольфрама и осмия (образование летучих WO_3 и OsO_4).

К химической коррозии относят также коррозию в неводных растворителях, например, в хлорированных и бромированных углеводородах.

Так, свинец при высокой температуре способен реагировать с хлорсодержащими органическими соединениями по схеме



Вещество $PbCl_2$ является достаточно летучим и удаляется с поверхности металла.

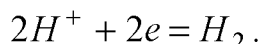
Разновидностью химической коррозии является газовая коррозия. Некоторые металлы (металлы VIIIb подгруппы периодической системы элементов) способны растворять в себе некоторое количество водорода. При этом водород переходит в атомарное состояние. Образовавшиеся атомы водорода проникают в межатомное пространство металла и образуют твердые растворы внедрения. Атом водорода имеет маленький радиус, поэтому процесс протекает достаточно легко, однако при большом содержании водорода становится заметным его влияние на состояние кристаллической решетки металла. Внедрение большого числа атомов водорода приводит к увеличению расстояния между атомами металла. В результате резко падают пластичность и прочность металла, в то же время резко увеличивается хрупкость. Так, при длительной эксплуатации теплообменников в газообразной среде, содержащей водород, металл настолько насыщается водородом, что стенку толщиной несколько миллиметров можно без особых усилий продавить пальцем.

Обычно скорость газовой коррозии невелика, но некоторые металлы, например, палладий, настолько интенсивно растворяют в себе водород, что наблюдается растрескивание слитка металла, а продукт легко растирается в порошок.

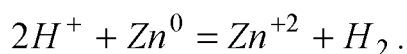
Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия протекает при контакте металла с раствором электролита. В качестве примера рассмотрим электрохимическую коррозию цинка с водородной и кислородной деполяризацией.

1. При коррозии протекает процесс окисления металла $Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$. При водородной деполяризации электроны переходят к ионам водорода, которые восстанавливаются



Суммарное уравнение коррозии будет иметь вид



Водородная деполяризация наблюдается в растворах с высокой концентрацией ионов H^+ , т.е. в растворах кислот.

2. В нейтральной и слабощелочной среде в качестве деполяризатора выступают молекулы воды $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$. Процесс окисления металла $Zn^0 - 2e = Zn^{+2}$.

Суммарно $2H_2O + Zn^0 = Zn^{+2} + H_2 + 2OH^-$. Ионы Zn^{+2} и OH^- образуют малорастворимый гидроксид $Zn(OH)_2$, поэтому уравнение коррозии можно записать и так $2H_2O + Zn^0 = Zn(OH)_2 + H_2$.

Коррозия при контакте двух металлов

Рассмотрим поведение двух металлов, находящихся в контакте в растворе электролита (рис. 11). Стандартный окислительно-восстановительный потенциал первого металла равен φ_1^0 , а второго - φ_2^0 . Если $\varphi_1^0 < \varphi_2^0$, то первый металл более активен, чем второй. В результате контакта металлов более активный заряжается положительно, а менее активный - отрицательно.

На поверхности менее активного металла будет протекать восстановление деполяризатора, например, ионов водорода или молекул воды, а более активный металл будет окисляться, переходя в раствор. По сравнению с коррозией индивидуального металла выделение водорода будет протекать не на корродирующем, а на менее активном металле.

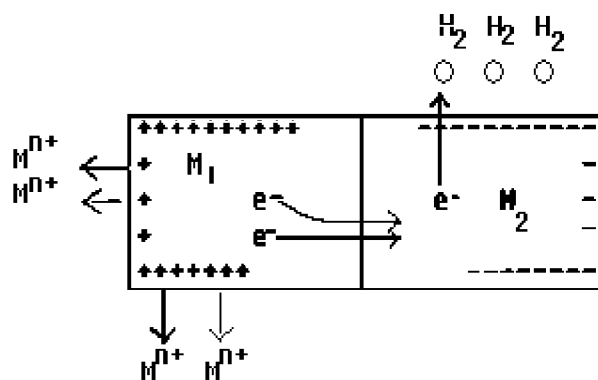


Рис. 11. Коррозия при контакте двух металлов

Таким образом, можно сделать следующий вывод: при контакте двух металлов будет корродировать металл, имеющий более отрицательный стандартный окислительно-восстановительный потенциал. При этом скорость коррозии для него будет выше, чем без контакта с менее активным металлом.

Защита металлов от коррозии

Выделяют две большие группы методов защиты от коррозии:

1. *Пассивная защита металла.*
2. *Активная защита металла.*

Рассмотрим эти методы подробнее.

1. **Пассивная защита металлов.** Заключается в изолировании поверхности металла или сплава от внешней среды. Внешнее покрытие должно обладать определенной устойчивостью к коррозионной среде, обладать высокой адгезией к поверхности металла.

Существуют следующие разновидности изолирующих покрытий:

- защитные органические покрытия. К ним относят *защитные краски и лаки*. Лак представляет собой смесь производных непредельных кислот с небольшой добавкой сиккативов – солей органических кислот и d-металлов. Под действием кислорода воздуха протекает реакция полимеризации и на поверхности покрытия формируется пленка полимерного органического вещества. Краска представляет собой тонкую эмульсию полимера и красителя в масле или воде. После нанесения покрытия происходит высыхание краски, т.е. удаление растворителя, а на поверхности остается тонкая пленка полимеров.

Кроме этих защитных покрытий можно использовать прямое нанесение расплавов или растворов полимеров на металлы. Применяют полиэтиленовые, полиоксиметиленовые, поливинилхлоридные покрытия на металлических трубах, используемых для транспортировки газов и нефтепродуктов. Относительно недавно предложено наносить полимеры методом электрохимически инициируемой полимеризации. При этом полимер связывается с поверхностью металла не за счет межмолекулярных сил, а обычной ковалентной связью, поэтому такое покрытие более прочно соединено с металлом;

- защитные покрытия из неорганических веществ. В этом варианте проводят химическую модификацию поверхности металла путем обработки различными реагентами.

Широко распространено *оксидирование* – нанесение на поверхность оксидных слоев. Этот метод применяется для защиты алюминия. Поверхность алюминия покрыта очень тонкой оксидной пленкой толщиной несколько долей микрона. Путем специальной обработки толщина пленки может быть увеличена до нескольких микрон. Различают *химическое оксидирование*, которое протекает в водных растворах окислителей ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3); *термическое оксидирование*, которое протекает под действием кислорода при высокой температуре; *электрохимическое оксидирование*, которое проводят в электролитических ваннах под действием электрического тока. При электрохимической обработке деталь используется в качестве анода.

Кроме оксидирования применяют также *азотирование* – насыщение поверхностного слоя азотом. При этом возрастает не только коррозионная устойчивость, но и термическая стабильность сплавов.

Фосфатирование – процесс осаждения малорастворимых фосфатов на поверхности металла. Используется не столько для защиты поверхности от коррозии, сколько для формирования шероховатой поверхности перед окраской металла защитными красками. Фосфатирование осуществляют химическими или электрохимическими методами;

- защитные покрытия из металлов. Металлические защитные покрытия делят на две группы – катодные и анодные. Пассивной защитой является катодное покрытие. В этом случае на защищаемый металл наносится слой металла, имеющего более положительное значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Для железа катодным защитным покрытием является, например, олово: $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$, а

$\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14B$. Поэтому при контакте этих металлов олово будет катодом, а железо – анодом. Таким образом олово будет защищать железо до тех пор, пока будет сохраняться целостность покрытия. При нарушении целостности покрытия скорость коррозии железа будет значительно выше, чем без олова.

Широко используют хромирование. Помимо низкой химической активности хромовое покрытие обладает декоративными свойствами.

2. Активная защита металлов. Активная защита металлов от коррозии осуществляется металлами с более отрицательными значениями стандартных окислительно-восстановительных потенциалов. Для железа широко используется цинкование – нанесение цинка на поверхность

$\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44B$, а $\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76B$. Поэтому *Zn* будет анодом и разрушаться при контакте с коррозионной средой, а железо будет катодом и до тех пор, пока сохраняется некоторое количество цинка, железо разрушаться не будет.

Недостатком применения цинкового покрытия является высокая токсичность ионов Zn^{2+} .

5. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

5.1. Строение атома и периодическая система

Атом – электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Ядра атомов состоят из протонов и нейтронов, линейный размер атома $\sim 10^{-8}$ см, ядра $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ см.

Основной современной теории атома являются законы и положения квантовой (волновой) механики – раздела физики, изучающего движение микрообъектов.

Основным положением квантовой механики является корпускулярно-волновая двойственность, т. е. микрочастица обладает и свойствами частицы, и свойствами волны.

Математически это выражается уравнением де Бройля, согласно которому частицам, имеющим массу m и движущимся со скоростью v , соответствует волна длиной λ

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}, \quad (84)$$

где h – постоянная Планка, $6,63 \cdot 10^{-34}$ (Дж · с).

Из волновых свойств микрообъектов вытекает вывод, известный под названием **принципа неопределенности Гейзенберга**: микрочастица так же, как и волна, не имеет одновременно точных значений координат и импульса $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{h}{m_e}$, где $p = m \cdot v$.

Это проявляется в том, что чем точнее определяются координаты частицы, тем неопределеннее ее импульс (или связанная с ним скорость v), и наоборот.

Поэтому для описания движения микрочастицы используется вероятностный подход, т. е. определяется не их точное положение, а вероятность нахождения в той или иной области околоядерного пространства.

Состояние электрона в атоме описывается с помощью квантово-механической модели – *электронного облака*, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения там электрона (поскольку такая вероятность существует даже на относительно большом расстоянии от ядра, электронное облако не имеет определенных четких границ).

Электронное облако электрона – область околоядерного пространства, ограниченного условной поверхностью, которая охватывает $\approx 90\%$ электронного облака. Эта область пространства называется также орбиталью.

Математическое описание орбитали возможно с помощью **квантовых чисел**:

1) *главное квантовое число* (n) – запас энергии электрона, т.е. степень его удаления от ядра, или размер электронного облака (принимает значения натуральных чисел от 1 до ∞).

Состояние электрона, характеризующееся одинаковым значением главного квантового числа, образует электронные слои (обозначаются 1, 2, 3, 4, ... или K, L, M, N, O...);

2) *орбитальное квантовое число* (l) характеризует форму электронного облака (принимает значения от 0 до $(n - 1)$);

3) *магнитное квантовое число* (m_l) характеризует пространственную ориентацию электронного облака (принимает значения $(-l), \dots, 0, \dots, (+l)$).

В общем виде любому l соответствует $(2l + 1)$ возможных значений магнитного квантового числа, т.е. $(2l + 1)$ возможных расположений электронного облака данного типа в пространстве.

Общее число орбиталей, из которых состоит любой энергетический уровень, – n^2 , а число орбиталей, составляющих подуровень, – $(2l + 1)$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями квантовых чисел n , l и m_l , т.е. определенными размерами, формой и ориентацией в пространстве электронного облака, называется *атомной электронной орбиталью*;

4) *спиновое квантовое число* (m_s) характеризует собственный механический момент электрона, связанный с вращением вокруг своей оси (принимает значения $\pm 1/2$).

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме определяется **принципом Паули**:

в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех четырех квантовых чисел.

Максимальная емкость энергетического подуровня – $2(2l + 1)$ электронов, а уровня – $2n^2$.

Пример. Если $n = 3$, то $l = 0, 1, 2$
 $m_l = 0, -1; 0; +1, -2; -1; 0; +1; +2$
 $s \quad p \quad d$

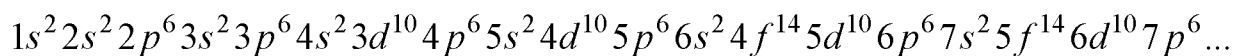
Распределение электрона в атоме, находящемся в основном состоянии, определяется зарядом ядра. При этом электрон размещается согласно принципу минимальной энергии:

наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии.

Конкретная реализация этого принципа отражается с помощью:

- **принципа Паули;**
- **правила Хунда** – в пределах энергетического подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным;
- **правила Клечковского** – с ростом атомного номера элемента электроны размещаются последовательно на орбиталях, характеризующихся возрастанием суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$); при одинаковых значениях этой суммы раньше заполняется орбиталь с меньшим значением главного квантового числа.

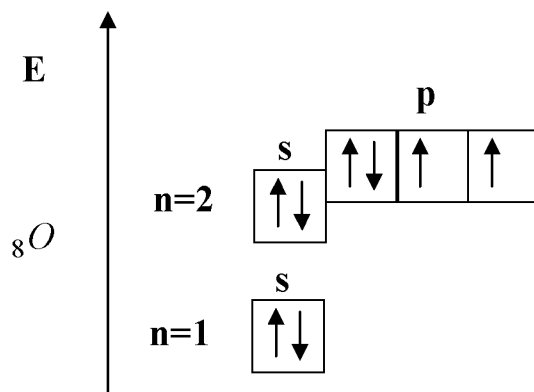
Последовательность заполнения энергетических подуровней:



Существует два способа составления схем распределения электронов в атоме:

- в виде формул электронных конфигураций, например, для ${}_{19}K - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, где показатель степени указывает на число электронов на данном подуровне;

- в виде квантовых ячеек (клетка, кружок или черточка) – для изображения электронной орбитали, и стрелок, направление которых указывает на ориентацию спинов электронов, – для обозначения электронов:



Периодический закон и периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

Периодический закон был открыт в 1869 г. русским ученым Д.И. Менделеевым.

Современная формулировка периодического закона:

свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов.

Заряд ядра (число протонов) равен атомному номеру, определяет число электронов в атоме и, как следствие этого, строение его электрической оболочки в основном состоянии.

Графическим изображением периодического закона является таблица периодической системы элементов. Формы такого изображения различны. Их известно более 500, но наиболее широко используются три:

- 1) короткая (8-клетчатая);
- 2) полудлинная (18-клетчатая);
- 3) длиннопериодная (32-клетчатая).

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, различают четыре типа элементов: s -, p -, d - и f -элементы.

Периодом в периодической системе называется *последовательный ряд элементов, электронная конфигурация внешнего энергетического уровня которых изменяется от ns^2 до ns^2np^6 .*

В вертикальных колонках, называемых **группами**, объединены элементы, имеющие сходное электронное строение. В короткопериодном варианте таблицы – 8 групп, каждая группа состоит из главной и побочной подгрупп.

Периодичность свойств химических элементов

Поскольку электронная конфигурация атомов химических элементов изменяется периодически с ростом заряда их ядер, все свойства, определяемые электронным строением, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. К таким свойствам относят атомные и ионные радиусы, энергию ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность и др. В табл. 4 рассмотрены основные закономерности в изменении этих параметров в периодической системе.

Закономерности изменения характеристик элементов по периоду и группе

№ пп	Параметр	Определение	Закономерности изменения
1	Радиус атома (с точки зрения квантовой механики атом не имеет строго определенных границ, поэтому установить его абсолютные размеры невозможно)	Наиболее широко используются так называемые <i>эффективные</i> (т.е. проявляющие себя в действии) <i>радиусы</i> атомов, рассчитанные из экспериментальных данных по межъядерным расстояниям в молекулах и кристаллах	В периодах – по мере роста заряда ядер радиусы уменьшаются; в группах – с ростом заряда ядер радиусы атомов увеличиваются
2	Энергия ионизации (<i>зависит от заряда ядра, радиуса атома, конфигурации внешних электронных оболочек</i>)	Минимальная энергия, необходимая для отрыва наиболее слабого связанного электрона от невозбужденных атомов для процесса $\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$	В периодах – немонотонно возрастает; в главных подгруппах – немонотонно уменьшается
3	Сродство к электрону (<i>надежные значения найдены лишь для небольшого числа элементов</i>)	Энергия процесса присоединения электрона к нейтральному атому с превращением его в отрицательный ион: $\text{Э} + e^- \rightarrow \text{Э}^- \pm E_{cp}$	В периодах – возрастает; в главных подгруппах – уменьшается
4	Электроотрицательность (<i>ЭО или χ</i>)	Условная величина, характеризующая способность атомов того или иного элемента в молекуле или сложном ионе смещать к себе электроны, участвующие в образовании связи	В периодах – возрастает; в подгруппах – уменьшается

5.2. Химическая связь

Основное условие образования химической связи – понижение полной энергии многоатомной системы по сравнению с энергией изолированных атомов.

Природа химической связи согласно современным представлениям объясняется взаимодействием полей, образуемых электронами и ядрами атомов, которые участвуют в образовании химического соединения.

Химическая связь – взаимодействие атомов, обусловленное перекрыванием их электронных облаков и сопровождающееся уменьшением полной энергии системы.

В зависимости от характера распределения электронной плотности между взаимодействующими атомами различают три основных типа химической связи:

- ковалентную;
- ионную;
- металлическую.

Основные параметры химической связи:

- длина – межъядерное расстояние между химически связанными атомами; выражается в н/м;
- кратность – число связей между атомами в молекуле;
- прочность – мерой прочности связи является энергия связи – энергия, которая выделяется при образовании связи, или та энергия, которую потребуется затратить, чтобы разорвать связь между взаимодействующими атомами; выражается в кДж/моль;
- валентный угол – угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра химически связанных атомов.

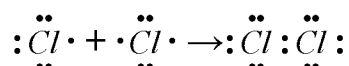
Ковалентная связь

Ковалентная связь – тип химической связи, который образуется при перекрывании электронных облаков двух связываемых атомов.

Механизмы образования ковалентной связи:

1) обменный – химическая связь образуется за счет общей пары электронов, которая возникает при перекрывании неспаренных электронов исходных атомов.

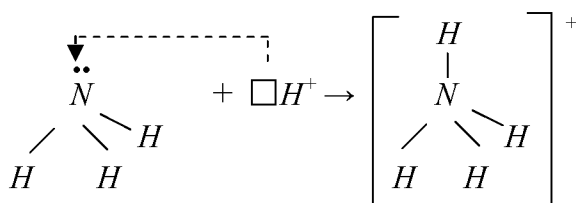
Например, $H \cdot + \cdot H \rightarrow H : H$



Химическая связь, образованная по обменному механизму является двухэлектронной и двухцентровой;

2) донорно-акцепторный – общая связывающая электронная пара предоставляется одним из атомов (донор электронной пары), другой атом дает свободную атомную орбиталь.

Например, образование иона аммония:



Свойства ковалентной связи:

1) насыщенность – число ковалентных связей, которые способен образовать данный атом с другими атомами.

Свойство атомов того или иного элемента образовывать определенное число ковалентных связей называют валентностью;

2) направленность – одно из важнейших свойств ковалентной связи, зависящее от типа взаимодействующих электронов и числа атомов.

Ковалентная химическая связь возникает в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей взаимодействующих атомов, которые, в свою очередь, направлены в пространстве (кроме сферических *s*-орбиталей), следовательно, и образуемые при этом ковалентные связи пространственно направлены.

Электронные облака имеют различную форму и ориентацию, поэтому их взаимное перекрывание реализуется различными способами.

Способы перекрывания электронных облаков:

1) **σ -связь** – ковалентная связь, которая образуется при перекрывании электронных облаков по линии, соединяющей ядра атомов (рис. 12). Между каждой парой атомов может быть только одна σ -связь.

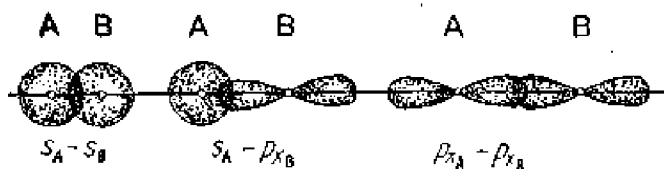


Рис. 12. Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании σ -связей

2) **π -связь** – ковалентная связь, которая образуется при перекрывании электронных облаков в двух областях пространства, по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (рис. 13).

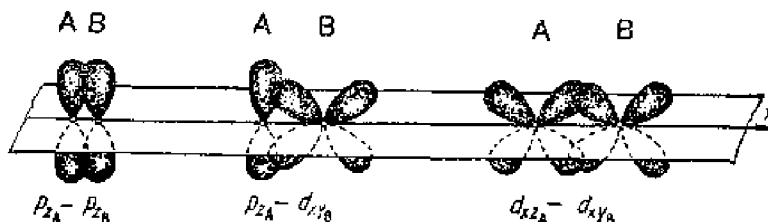


Рис. 13. Перекрывание атомных орбиталей атомов А и В при образовании π -связей

Направленность ковалентной связи обуславливает определенную пространственную конфигурацию молекул, для объяснения которой применяется представление о гибридизации атомных орбиталей.

Гибридизация – это выравнивание (усреднение) электронных орбиталей по форме и размерам, а, следовательно, и по энергии.

Гибридизация не является реальным физическим процессом. Это условный прием, позволяющий предсказать структуру молекулы при помощи комбинации атомных орбиталей.

В таблице 5 приведены данные о геометрической конфигурации молекул в зависимости от типа гибридизации центрального атома А;

3) полярность и поляризуемость связи.

О степени полярности связи судят по разности значений электроотрицательности элементов, образующих соединение, по величине частичных положительных и отрицательных зарядов δ^+ и δ^- , возникающих на атомах в полярных молекулах, и по величине дипольного момента.

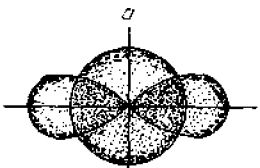
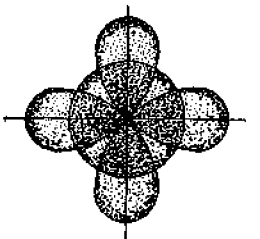
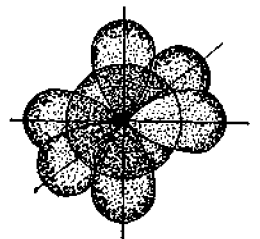
По степени полярности различают:

- неполярную ковалентную связь – образуется между атомами равных размеров и с одинаковой электроотрицательностью, при этом электронное облако расположено симметрично в пространстве между ядрами (например, $\text{Cl} - \text{Cl}$, $\text{N} \equiv \text{N}$, $\text{O} = \text{O}$);

- полярную ковалентную связь – образуется между атомами с разной электроотрицательностью (не слишком отличающейся), при этом происходит смещение электронной плотности (общей электронной пары) к более электроотрицательному элементу (например, $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$).

Таблица 5

Типы гибридизации и геометрическая форма молекулы

Число эл. пар атома А	Исходные и гибридные орбитали	Тип гибридизации	Валентный угол	Геометрическая форма и состав молекулы
2	 <p><i>(s-p) - орбитали</i></p>	sp	180 °С	линейная АВ ₂
3	 <p><i>(s+p+p) - орбитали</i></p>	sp ²	120 °С	плоский треугольник АВ ₃
4	 <p><i>(s+p+p+p) - орбитали</i></p>	sp ³	109,28 °С	тетраэдр АВ ₄ тригональная пирамида •• АВ ₃ угловая •• : АВ ₂

Дипольный момент связи μ (Кл·м) определяется по формуле

$$\mu = ql \quad (85)$$

где q – абсолютная величина заряда, Кл; l – длина диполя (вектор, направленный из центра положительного заряда к центру отрицательного заряда).

Поляризуемость связи – это способность ковалентной связи поляризоваться (деформироваться) в результате действия на молекулу внешнего электрического поля.

Поляризуемость связи зависит от заряда атомов, образующих связь, от размера атомов и формы орбиталей.

Ионная связь

Ионная связь – это химическая связь, возникающая за счет полного перехода электронов от одного атома к другому или связь, энергия которой в основном определяется электростатическими силами притяжения противоположно заряженных ионов.

Характеристики ионной связи:

- образована ионами;
- при образовании нет общих электронных пар, нет повышенной электронной плотности в области связывания;
- не обладает насыщенностью;
- не обладает направленностью.

Если представить ионы в виде несжимаемых сфер, то они располагаются в кристаллах друг около друга в порядке, позволяющем занять минимально возможный объем с минимальной потенциальной энергией.

В целом ионное соединение представляет собой большую ассоциацию ионов противоположных знаков. Поэтому химические формулы ионных соединений отражают лишь простейшее соотношение между числом атомов элементов, входящих в состав такой ассоциации.

5.3. Комплексные соединения

Комплексное соединение – вещество, в узлах кристаллической решетки которого находятся сложные частицы, построенные за счет координации одним атомом (ионом) электронейтральных молекул или противоположно заряженных ионов и способные к самостоятельному существованию при переходе вещества в расплавленное или растворенное состояние.

Основные положения координационной теории

Строение и свойства комплексных соединений объясняются *координационной теорией* (швейцарский химик А. Вернер, 1893 г).

Согласно этой теории в комплексном соединении различают *внутреннюю*, или *координационную*, и *внешнюю сферы* (рис. 14).

Более прочно связанные частицы внутренней сферы образуют *комплексный ион*, или *комплекс*, который способен к самостоятельному существованию в растворе или расплаве. В формулах комплексных соединений координационная сфера заключается в квадратные скобки.

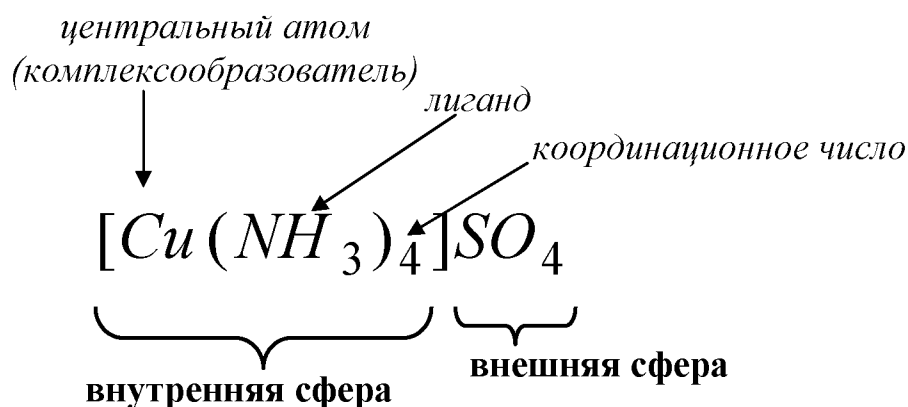


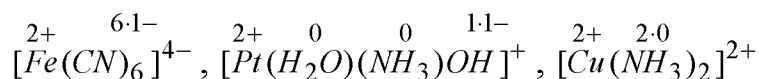
Рис. 14. Строение комплексного соединения

Внутренняя сфера состоит из центральной частицы – *комплексообразователя* (ион или атом) и непосредственно связанных (координированных) с ним *лигандов* (ионы противоположного знака или молекулы). Так, в приведенном выше примере (см. рис. 14) комплексообразователем является ион меди, а лигандами – молекулы аммиака.

Число мест во внутренней сфере комплекса, которые могут быть заняты лигандами, называется *координационным числом* или *координационной валентностью комплексообразователя*.

Координационное число обычно больше степени окисления комплексообразователя, хотя встречаются комплексы и с другими соотношениями этих характеристик. Численные значения координационных чисел варьируются в пределах от 1 до 12, но наиболее часто встречаются – 4 и 6 (более чем у 95 % комплексов).

Заряд комплексного иона определяется алгебраической суммой заряда комплексообразователя и зарядов всех лигандов, например



Классификация комплексных соединений

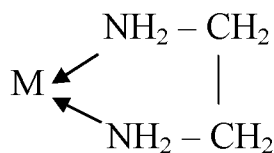
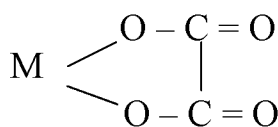
1. По знаку электрического заряда:

- катионные ($[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5OH]^{2+}$);
- анионные ($[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$);
- нейтральные ($[Ni(CO)_4]^0$, $[Co(NH_3)_3Cl_3]^0$).

2. В зависимости от природы лигандов:

- аквакомплексы (лиганды – молекулы H_2O):
 $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(H_2O)_6]SO_4$, $[Cu(H_2O)_4](NO_3)_2$;
- аммиакаты (лиганды – молекулы NH_3):
 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$;
- гидроксокомплексы (лиганды – ионы OH^-):
 $Na_2[Zn(OH)_4]$, $K_2[Sn(OH)_6]$;
- ацидокомплексы (лиганды – анионы различных кислот):
 $K_4[Fe(CN)_6]$, $Na_3[AlF_6]$, $K_3[Ag(S_2O_3)_2]$;
- смешанного типа:
 $[Co(NH_3)_4Cl_2]$, $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, $[Cr(H_2O)_3F_3]$.

Выделяют также *циклические*, или *хелатные* (клетшевидные) комплексные соединения, содержащие би- и полидентантные лиганды, связанные с центральным атомом несколькими связями



К хелатным относятся и *внутрикомплексные соединения*, в которых центральный атом входит в состав цикла, образуя ковалентные связи разными способами.

К внутрикомплексным соединениям относятся и важнейшие природные комплексы – гемоглобин и хлорофилл.

Номенклатура комплексных соединений

При написании формулы внешней сферы комплексного соединения вначале записывают центральный атом M , а затем лиганды L с указанием их числа n . При этом лиганды в зависимости от их заряда располагаются в следующем порядке. Сначала записываются лиганды, имеющие положительный заряд, затем – электронейтральные и, наконец, – лиганды с отрицательным зарядом.

Названия **отрицательно заряженных лигандов** состоят из полного названия или корня названия соответствующего аниона и соединительной гласной -о-:

Br^- – бромо-; CN^- – циано-; Cl^- – хлоро-;

NCS^- – тиоцианато-; CO_3^{2-} – карбонато-;

NO_3^- – нитрато-; H^- – гидридо-;

SO_4^{2-} – сульфато-; OH^- – гидроксо.

По традиции сульфид-ион S^{2-} называют тио-, а нитрит-ион NO^- – нитро- (координация через атом N) или нитрито- (координация через атом O).

Число лигандов больше единицы указывается греческими числительными слитно с названием лиганда.

Названия комплексных соединений образуются аналогично названиям обычных солей, т. е. сначала указывается анион в именительном падеже, а затем катион – в родительном.

Соединения с комплексными анионами

В названии комплексного аниона перечисляют:

лиганды – комплексообразователь (корень названия элемента) – суффикс **-ам** – степень окисления центрального атома

$\text{K}_2 [\text{PtCl}_4]$ – гексахлороплатинат (IV) калия;

$\text{Na}_2 [\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксицинкат (II) натрия;

$(\text{NH}_4)_3 [\text{Fe}(\text{SO}_3)_3]$ – трисульфитоферрат (III) аммония;

$\text{K}_2 [\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ – пентацианонитрозилферрат (III) калия;

$\text{Na} [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_2]$ – дифторотриаквахромат (III) натрия.

Соединения с комплексными катионами

В названии комплексного катиона перечисляют:

лиганды – комплексообразователь (русское название элемента в родительном падеже) и его степень окисления

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ – перхлорат диамминсеребра (I);

$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]\text{SO}_4$ – сульфат гидроксопентаакваалюминия (III);

$[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2\text{OH}]\text{NO}_3$ – нитрат гидроксодиамминакваплатины (II).

Соединения комплексов без внешней сферы

В названии перечисляются все *лиганды*, а затем указывается *русское название комплексообразователя в именительном падеже*:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – трихлоротриамминкобальт;

$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_2)_2]$ – динитротетрааквакобальт;

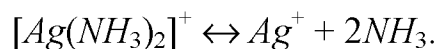
$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3]$ – сульфитотетраамминакварутений.

Устойчивость комплексных соединений

Комплексное соединение при растворении в воде обычно диссоциирует таким образом, что внутренняя сфера ведет себя как единое целое, представляя собой положительный или отрицательный ион:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ – первичная диссоциация.

Диссоциация внутренней сферы комплекса, называемая *вторичной*, протекает по типу диссоциации слабых электролитов и характеризуется наличием равновесия между комплексом, центральным ионом и лигандами



Константа равновесия, называемая *константой нестойкости комплекса*

$$K_{\text{нест.}[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{([Ag(NH_3)_2])} = 6,8 \cdot 10^{-8} \quad (86)$$

Константа нестойкости может служить мерой устойчивости комплекса, поскольку чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс.

Иногда вместо константы нестойкости комплексов используется обратная ей величина, называемая *константой устойчивости*

$$K_{\text{уст.}} = \frac{1}{K_{\text{нест.}}} = \frac{([Ag(NH_3)_2])}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2} \quad (87)$$

Как и в случае слабых электролитов, диссоциация комплексов протекает ступенчато и каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой нестойкости.

6. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

6.1. Свойства магния, кальция и алюминия

Характеристику свойств металлов будем давать по следующему плану:

1. Расположение в периодической системе элементов (ПСЭ). Электронное строение.
2. Физические свойства.
3. Способ получения.
4. Химические свойства. Вначале рассматривается взаимодействие с простыми веществами – неметаллами, затем взаимодействие со сложными веществами – водой, кислотами, основаниями, солями.
5. Применение в промышленности. Применение важнейших соединений металла.
6. Экологические аспекты получения и применения металла и его соединений.

Магний

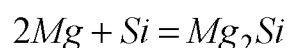
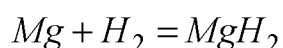
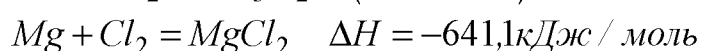
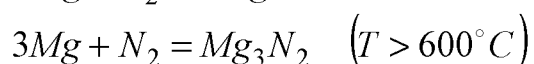
1. Химический символ *Mg*. Расположен в 3 периоде IIА группе ПСЭ. Порядковый номер 12. Электронная конфигурация ${}_{12}\text{Mg} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Относительная атомная масса 24,3.

2. Магний - легкий серебристый металл, на воздухе быстро тускнеет, $\rho = 1,74 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1105 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Основной способ получения чистого магния – электролиз расплава смеси солей *MgCl₂*, *KCl* и *NaCl*. Образующийся металл всплывает на поверхность расплава, откуда его собирают вакуумным ковшом. Дополнительная очистка проводится переплавкой с флюсами – хлоридами или фторидами калия, бария или натрия. Глубокую очистку осуществляют перегонкой в вакууме или зонной плавкой.

4. Магний является очень активным металлом. Во всех своих соединениях проявляет степень окисления +2. В водных растворах существует в виде гидратированного иона Mg^{2+} .

Магний легко реагирует практически со всеми неметаллами



С холодной водой магний не реагирует, поскольку покрыт оксидной пленкой. В горячей воде постепенно образует гидроксид

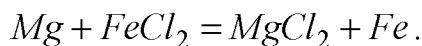


Реагирует со многими оксидами, вытесняя из них элементы, например: $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 = 2\text{MgO} + \text{Si}$ $2\text{Mg} + \text{CO}_2 = 2\text{MgO} + \text{C}$.

Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,38\text{В}$, поэтому магний легко вытесняет водород из растворов кислот $\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$.

С основаниями магний не реагирует.

В водных растворах способен вытеснять из солей менее активные металлы, например



5. Несмотря на высокую химическую активность и низкую температуру плавления и кипения, магний находит широкое применение в технике. Входит в состав ряда сплавов, сообщая им легкость. Широко используется сплав магния с алюминием и марганцем – дюралюминий (основной компонент - *Al*, около 4 % *Cu*, 1,5 % *Mg* и 0,5 % *Mn*), который называют «авиационным» сплавом.

Кроме чистого металла широко используются его соединения.

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ – доломит, применяется для известкования почв. $\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2$ используют в строительном производстве (магнезиальный цемент).

Наличие ионов Mg^{2+} в воде обуславливает ее жесткость. Поэтому, если в технологических процессах используют чистую воду, то от ионов Mg^{2+} необходимо избавляться. Жесткость воды устраняют добавлением извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, карбоната натрия Na_2CO_3 , кипячением или ионообменным способом.

6. Магний широко распространен в природе. Содержание в земной коре оценивается в 2,1 % (по молям). Магний является *биогенным*, т.е. необходимым для нормального функционирования живых организмов элементом. В небольших количествах нетоксичен.

Кальций

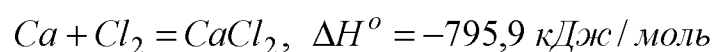
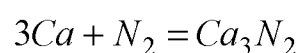
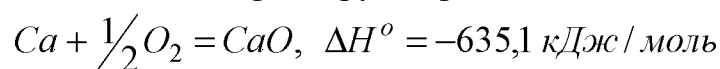
1. Химический символ *Ca*. Расположен в 3 периоде IIА группе ПСЭ. Порядковый номер 20. Относительная атомная масса 40,076. Электронная конфигурация ${}_{20}\text{Ca} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

2. Кальций - серебристый металл, $\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 852 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 1484 \text{ }^\circ\text{C}$.

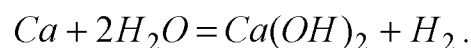
3. Основным способом получения чистого кальция – электролиз расплава фторида кальция (CaF_2). Образующийся металл всплывает на поверхность расплава, откуда его собирают вакуумным ковшом. Дополнительная очистка проводится переплавкой с флюсами – хлоридами или фторидами калия, бария или натрия.

4. Кальций является очень активным металлом. Во всех своих соединениях проявляет степень окисления +2. В водных растворах существует в виде гидратированного иона Ca^{2+} .

Кальций легко реагирует практически со всеми неметаллами



Реакции со сложными веществами:



Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала $\varphi_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}}^\circ = -2,87 \text{ В}$, поэтому кальций легко вытесняет водород из растворов кислот $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$.

5. Наиболее распространенные соединения кальция:

CaO – негашеная известь, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – гашеная известь;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – алебастр, используется в строительстве, медицине и для изготовления декоративных изделий;

CaCO_3 – мел, мрамор, известняк, кальцит (исландский шпат) – одно из самых распространенных соединений кальция (минералы на его основе покрывают около 40 млн км² земной поверхности). Он незаменим в производстве цемента, карбида кальция, соды, всех видов извести (гашеной, негашеной, хлорной), белильных растворов, известковой воды и других полезных веществ. Значительное количество известняка расходует металлургия в качестве флюсов. Известняк используется в строительстве для изготовления многих строительных материалов, для укрепления дороги (в виде щебня), в сахарной промышленности – для очистки свекловичного сока.

6. Кальций широко распространен в природе. Содержание в земной коре оценивается в 3,6 % (по массе). Кальций является биогенным элементом.

Жесткость воды

Вода широко используется в технике как в качестве водопроводной или питьевой, так и в качестве технической воды (теплоснабжение, для охлаждения различных аппаратов, для проведения различных реакций в водной среде в химической технологии).

Следует отметить, что в зависимости от вида производства вода требует той или степени очистки от примесей. С этой точки зрения большое значение имеют жесткость воды и ее удаление.

Жесткость воды обуславливается содержанием в ней растворимых солей *Ca* и *Mg*. При этом жесткость разделяют на карбонатную (старое название «временная») и некарбонатную («постоянную»). Карбонатная жесткость определяется содержанием $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. Все остальные растворимые соли *Ca* и *Mg* определяют некарбонатную жесткость. Измеряется жесткость в мг-экв/л и мкг-экв/л.

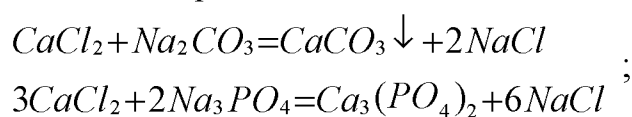
Наличие солей жесткости в природной воде приводит к появлению отложений (накипи) на поверхностях нагрева, что снижает экономичность работы соответствующих установок и может даже привести к перегреву и взрыву котлов.

Удаление солей жесткости может производиться несколькими методами.

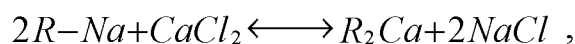
– снижение карбонатной жесткости (но не полное удаление) может быть осуществимо при кипячении воды



– добавкой химических реагентов



– методом ионного обмена (катионирование). Для этого используются специальные ионообменные материалы (катиониты), которые при пропускании через них воды способны заменять ион *Ca* или *Mg* на ионы *Na*



где *R* – сложная органическая полимерная молекула.

Этот метод широко используется в промышленности (в частности для подготовки воды для питания котлов). В радиоэлектронной промышленности требуется значительно более высокая степень очистки (обессоленная или деионизованная вода), что достигается совместным применением катионитов и анионитов.

Алюминий

1. Химический символ Al . Расположен в 3 периоде IIIa группе ПСЭ. Порядковый номер 13. Электронная конфигурация ${}_{13}Al = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Относительная атомная масса 27.

2. Алюминий - легкий серебристый блестящий металл. $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 660 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 2520 \text{ }^\circ\text{C}$. На воздухе очень быстро тускнеет за счет окисления. Обладает высокой электропроводностью, уступая только элементам Ia подгруппы ПСЭ – меди, серебру и золоту.

3. Основным способом получения алюминия является электролиз расплава Al_2O_3 в криолите $Na_3[AlF_6]$ с угольным анодом (рис. 15).

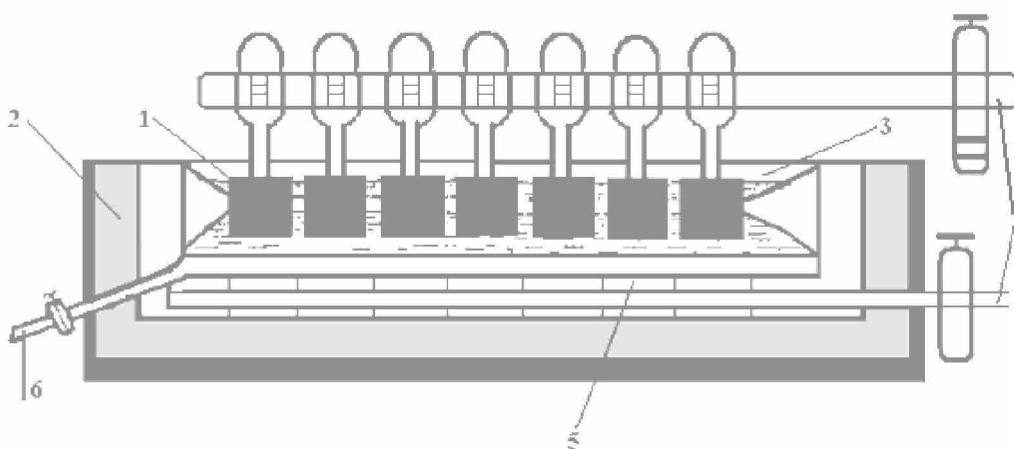


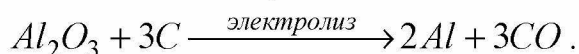
Рис. 15. Электролизная ванна для производства алюминия: 1 – угольные аноды; 2 – корпус ванны; 3 – расплав оксида алюминия в криолите; 4 – подсоединение источника тока; 5 – катод; 6 – слив расплавленного алюминия

Катодный процесс $Al^{3+} + 3e = Al$.

Анодный процесс $2AlO_3^{3-} - 6e = Al_2O_3 + 1.5O_2$.

Выделяющийся кислород при температуре около $900 \text{ }^\circ\text{C}$ реагирует с углеродом, образуя оксид углерода (II) CO .

Объединяя все процессы, можно записать

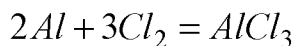
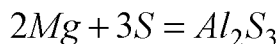


По мере выгорания угольных анодов они постепенно опускаются в расплав. Очистка алюминия осуществляется вакуумной переплавкой или продувкой хлором при высокой температуре.

4. Алюминий - очень активный металл. Устойчивая степень окисления +3.

Алюминий активно реагирует со многими неметаллами





$2Al + 3F_2 = AlF_3$ - эта реакция идет только на поверхности алюминия, поскольку AlF_3 аналогично Al_2O_3 образует очень прочную защитную пленку.

Алюминий – один из самых оксофильных элементов, образует очень прочное соединение с кислородом. Поэтому алюминий реагирует со многими оксидами с выделением свободного металла



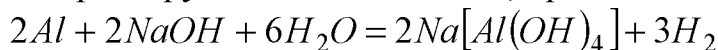
Эти реакции применяются для металлотермического получения металлов.

Значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала в водном растворе $\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,76B$, поэтому алюминий активно реагирует с водой (если удалить пленку оксида) и разбавленными кислотами



С концентрированной серной и азотной кислотой при комнатной температуре алюминий не реагирует – *пассивируется*.

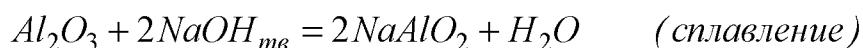
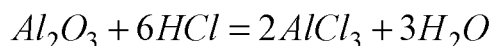
Алюминий проявляет типичные амфотерные свойства, поэтому кроме кислот реагирует и с основаниями, при этом также выделяется водород



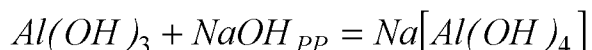
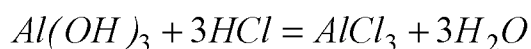
Реакция со щелочью протекает активнее, чем с кислотами.

Аналогично магнию алюминий способен вытеснять менее активные металлы из растворов солей, например, $2Al + 3FeCl_2 = 2AlCl_3 + 3Fe$.

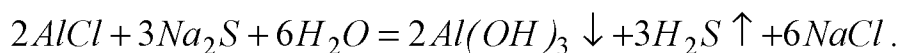
Оксид алюминия Al_2O_3 и гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ аналогично алюминию также являются амфотерными соединениями с преобладанием основных свойств и способны реагировать как с основаниями, так и с кислотами. При этом следует отметить, что кристаллический оксид алюминия не реагирует с кислотами и основаниями, а аморфный способен к взаимодействию



Аналогично можно написать для $Al(OH)_3$:



Как отмечалось выше, растворимые соли алюминия в водных растворах подвергаются гидролизу. Соли слабых кислот и алюминия из водных растворов получить нельзя, например, при смешивании водных растворов соли алюминия и какого-либо сульфида протекает реакция



5. В промышленности находят применение как металлический алюминий, так и его соединения.

Соединение Al_2O_3 является катализатором более 10 различных важных технологических процессов: реакции изомеризации углеводородов, дегидратации спиртов, кроме того, Al_2O_3 служит сырьем для получения алюминия.

Один из кристаллических модификаций Al_2O_3 – корунд – имеет твердость по шкале Мооса 9, уступая только алмазу. Мелкодисперсный Al_2O_3 используется как абразивный материал.

Одним из наиболее эффективных неорганических флокулянтов, используемых в технологическом режиме водоподготовки для осветления природной воды (удаления взвешенных частиц), выступает $Al_2(SO_4)_3$.

Галогениды алюминия $AlCl_3$ и $AlBr_3$ также используются как катализаторы некоторых химических процессов: реакции изомеризации, алкилирования и полимеризации.

Квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ применяются в текстильной и кожевенной промышленности.

Применение алюминия:

- вследствие высокой электропроводности используется для изготовления электрических проводов;
- порошок алюминия, диспергированный в олифе, применяют для окраски металлических изделий («серебряная» краска);
- широко используется для получения легких конструкционных сплавов (дюралюминий, сплавы с *Cu*, *Ti*, *Mn*, *Mg*). Эти сплавы легкие, обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью при невысоких температурах, высокой прочностью;
- для металлотермического получения других металлов – хрома, титана, висмута, ванадия и др.

6. Алюминий не относится к токсичным металлам, однако мелкодисперсная пыль способна поражать слизистые оболочки.

6.2. Свойства переходных металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель)

Химические свойства этих металлов достаточно схожи, поэтому рассмотрим их совместно.

1. **Железо.** Химический символ *Fe*. Расположен в 4 периоде VIIIb группе ПСЭ. Порядковый номер 26. Электронная конфигурация ${}_{26}Fe = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Относительная атомная масса 55,85.

Кобальт. Химический символ *Co*. Расположен в 4 периоде VIIIb группе ПСЭ. Порядковый номер 27. Электронная конфигурация ${}_{27}Co = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$. Относительная атомная масса 58,9.

Никель. Химический символ *Ni*. Расположен в 4 периоде VIIIb группе ПСЭ. Порядковый номер 28. Электронная конфигурация ${}_{28}Ni = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. Относительная атомная масса 58,7.

2. Плотности металлов, а также температуры плавления и кипения имеют следующие значения:

Металл	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_{пл}, \text{°C}$	$T_{к}, \text{°C}$
<i>Fe</i>	7,86	1535	2861
<i>Co</i>	8,9	1495	2927
<i>Ni</i>	8,9	1455	2900

Железо обладает магнитными свойствами. При температуре 773 °C (*точка Кюри*) магнитные свойства исчезают. Магнитными свойствами обладают также сплавы железа и некоторые его соединения – ферриты, например, Fe_3O_4 – магнетит, $CoFe_2O_4$ – феррит кобальта.

3. Основным методом получения *Fe*, *Co*, *Ni* является пирометаллургический. При этом все природные соединения переводят в оксиды, которые восстанавливают при высокой температуре коксом, оксидом углерода (*CO*), водородом или водяным газом (смесь $CO + H_2$).

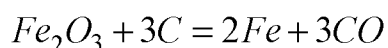
Рассмотрим отдельно метод получения железа.

Вначале сульфиды железа обжигают и получают оксид железа (III)

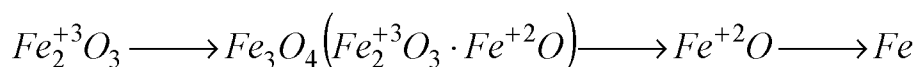


Если в качестве руды используют магнетит (Fe_3O_4) или гематит (Fe_2O_3), то эти реакции не проводят.

Оксид железа (III) далее смешивают с избытком кокса и нагревают в доменных печах. Протекает реакция

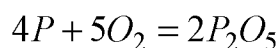
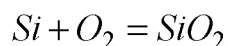
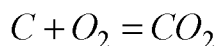


В домне восстановление идет не сразу, а с образованием ряда промежуточных соединений, в которых понижение степени окисления железа протекает постепенно

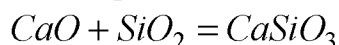


Избыток углерода растворяется в железе. При застывании расплава образуется **чугун** – сплав железа с содержанием углерода более 2 %. Помимо углерода чугун содержит и другие неметаллы – *P, S, N, Si*. Эти примеси придают чугуны высокую хрупкость и твердость.

Следующей стадией является переплавка чугуна в **сталь**. Переплавку осуществляют в *конвертерах*. Суть метода заключается в том, что через расплав чугуна продувают кислород. При этом содержащиеся неметаллы взаимодействуют с кислородом с образованием соответствующих оксидов.



При выплавке стали в смесь добавляют специальные вещества – *флюсы*, которые связывают оксиды в соли, например



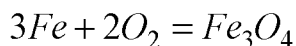
Эти соли образуют шлак, не растворимый в металле, который собирают и удаляют. Содержание углерода в стали составляет менее 2 %. Высокоуглеродные стали содержат более 1,4 % *C*, низкоуглеродные – менее 1,4 % *C*.

Для получения высокочистых *Fe, Co* и *Ni* используют карбонильный цикл, т.к. карбонилы этих металлов легколетучи и имеют низкие температуры разложения. Например, вначале при взаимодействии железа и оксида углерода (II) образуется пентакарбонил железа $Fe + 5CO \rightarrow [Fe(CO)_5]$, который затем при нагревании разлагается $[Fe(CO)_5] \xrightarrow{250^\circ C} Fe + 5CO$.

4. *Fe, Co* и *Ni* – металлы средней химической активности. $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44 В$, $\varphi_{Co^{2+}/Co}^0 = -0,28 В$, $\varphi_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,24 В$. Для железа известны степени окисления +2, +3, +6, +8, из которых наиболее устойчивы +2, +3. Для кобальта и никеля известны по две степени окисления: +2, +3, причем наиболее устойчивой является степень окисления +2. В ряду *Fe – Co – Ni* уменьшается химическая активность металлов.

Эти металлы легко реагируют с галогенами, серой, кислородом, углеродом.

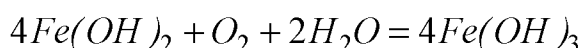
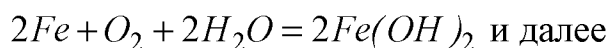
Примеры реакций



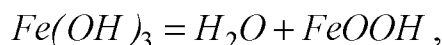
Железо с углеродом образует ряд соединений, важнейшим из которых является FeC_3 – цементит, обладающий очень высокой твердостью.

Азот, фосфор, кремний способны растворяться в металлах с образованием твердых растворов.

Металлы семейства железа не взаимодействуют с водой при комнатной температуре. Однако в присутствии растворенного кислорода железо в воде подвергается коррозии.

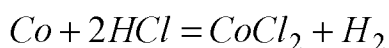
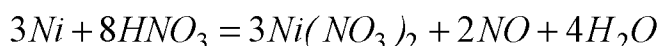
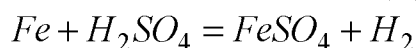


Гидроксид железа постепенно теряет воду



где $FeOOH$ – упрощенный состав ржавчины, который правильнее записывать как $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Все металлы относительно легко реагируют с разбавленными кислотами с образованием солей Э(II)



Со щелочами и их растворами при обычных условиях не взаимодействуют. При действии на Fe , Co , Ni концентрированной серной или азотной кислоты наблюдается пассивация, аналогичная для Al , Cr и ряда других металлов.

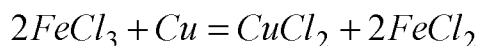
5. Железо, кобальт, никель составляют основу черной металлургии. Особо значимо использование железа, которое служит основой для производства различных сплавов, важнейшие – чугун и сталь. Из-за высокой пластичности железо не применяют в чистом виде. Для получения сплавов с заданными свойствами в железо вводят легирующие добавки – металлы, улучшающие отдельные характеристики сплавов. Так, для получения жаростойких сплавов добавляют W , твердых сталей – C , Cr , N и т.д. Подробнее свойства сталей будут изложены в курсе материаловедения.

Металлы семейства железа проявляют каталитические свойства. Так, никель – катализатор гидрирования, т.е. присоединения водорода. Используется для гидрирования растительных жиров в маргарин. Железо – катализатор синтеза аммиака из азота и водорода, кобальт – эффективный катализатор многих реакций, например, при получении синтетического бензина из CO и H_2 .

Никель используют для нанесения декоративно-защитных покрытий. Никелевые покрытия обладают высокой твердостью, красивым блеском.

Помимо металлов, широко используют и их соединения.

Хлорное железо $FeCl_3$ применяется в электротехнике для протравливания медных плат. При этом протекает реакция



Хлорное железо является катализатором многих органических реакций.

Для осветления воды на стадиях водоподготовки применяется $Fe_2(SO_4)_3$. При гидролизе $Fe_2(SO_4)_3$ образуется $Fe(OH)_3$, который адсорбирует взвешенные частицы, увлекая их в осадок.

Соли кобальта и никеля применяют в производстве цветных стекол. Соединения никеля окрашивают стекло в зеленый, а кобальта - в синий цвет.

Безводный $CoCl_2$ используется как индикатор в дегидрататорах – устройствах для осушки газов.

Смешанные оксиды железа (III) и некоторых металлов (Fe , Co , Ni , Mn) – *ферриты* – обладают магнитными свойствами. Они используются для изготовления сердечников соленоидов.

6. Железо, кобальт, никель являются микроэлементами и в малых количествах необходимы для нормального функционирования организмов. Так, железо входит в состав гемоглобина, кобальт – в состав цитохромов и витамина B_{12} (кобаламина). Однако в высоких концентрациях эти металлы токсичны, наибольшей токсичностью обладает никель. Высокое содержание никеля и кобальта наблюдается в почвах возле предприятий металлургической и электротехнической промышленности.

6.3. Общая характеристика свойств углерода и кремния

Краткая сравнительная характеристика элементов углерода и кремния представлена в табл. 6.

Сравнительная характеристика углерода и кремния

Критерии сравнения	Углерод – C	Кремний – Si
Положение в периодической системе химических элементов	${}_6\text{C}$, 2-й период, IV группа, главная подгруппа	${}_{14}\text{Si}$, 3-й период, IV группа, главная подгруппа
Электронная конфигурация атомов	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^2$
валентные возможности	II – в стационарном состоянии IV – в возбужденном состоянии	
возможные степени окисления	$\begin{matrix} -4 & -3 & -1 \\ \text{C H}_4, & \text{C}_2 \text{H}_6, & \text{CaC}_2, \\ 0 & +1 & +2 & +4 \\ \text{C}, & \text{C}_2 \text{F}_2, & \text{CO}, & \text{CO}_2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} -4 & 0 & +4 & +4 \\ \text{Mg}_2 \text{Si}, & \text{Si}, & \text{SiO}_2, & \text{SiF}_4 \end{matrix}$
высший оксид	CO_2 , кислотный	SiO_2 , кислотный
высший гидроксид	H_2CO_3 – слабая нестойкая кислота	$(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ или H_2SiO_3 – слабая кислота, имеет полимерную структуру
водородное соединение	CH_4 – метан (углеводород)	SiH_4 – силан, неустойчив

Углерод. Для углерода-элемента характерна аллотропия. Углерод существует в форме следующих простых веществ: алмаз, графит, карбин, фуллерен, из которых термодинамически устойчивым является только графит. Уголь и сажу можно рассматривать как аморфные разновидности графита.

Графит тугоплавок, малолетуч, при обычной температуре химически инертен, представляет собой непрозрачное мягкое вещество, слабо проводящее ток. Структура графита слоистая.

Алмаз – чрезвычайно твердое, химически инертное (до 900 °С) вещество, не проводит ток и плохо проводит тепло. Структура алмаза тетраэдрическая (каждый атом в тетраэдре окружен четырьмя атомами и т.д.). Поэтому алмаз – простейший полимер, макромолекула которого состоит из одних атомов углерода.

Карбин имеет линейную структуру $\dots - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \dots$ (α -карбин, полиин) или $\dots = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \dots$ (β -карбин, полиен). Карбин представляет собой черный порошок, обладает полупроводниковыми свойствами. Под действием света электропроводность карбина увеличивается, а при температуре 2300 – 3000 °С карбин превращается в графит. Химически более ак-

тивен, чем графит. Синтезирован в начале 60-х годов XX в., позже был обнаружен в некоторых метеоритах.

Фуллерен – аллотропная модификация углерода, образованная молекулами C_{60} , имеющими конструкцию типа «футбольный мяч». Были синтезированы молекулы C_{70} , C_{84} и другие фуллерены. Все они представляют собой замкнутые структуры из атомов углерода в sp^2 -гибридном состоянии. Негибридизованные электроны π -связей делокализованы как в ароматических соединениях. Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу.

Кремний. Для кремния не характерно образование π -связей, существование в sp^2 -гибридном состоянии. Поэтому существует только одна устойчивая аллотропная модификация кремния, кристаллическая решетка которой подобна решетке алмаза. Кремний – твердое (по шкале Мооса твердость равна 7), тугоплавкое ($t_{пл} = 1412$ °С), очень хрупкое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском, при стандартных условиях – полупроводник. Химическая активность зависит от размеров кристаллов (крупнокристаллический менее активен, чем аморфный).

Реакционная способность углерода зависит от его аллотропной модификации. Углерод в виде алмаза и графита довольно инертен, устойчив к действию кислот, щелочей, что позволяет изготавливать из графита тигли, электроды и т.д. Более высокую реакционную способность углерод проявляет в виде угля и сажи.

Кристаллический кремний достаточно инертен, в аморфной форме более активен.

Основные виды реакций, отражающих химические свойства углерода и кремния, приведены в табл. 7.

6.4. Вяжущие материалы

Вяжущие материалы – минеральные или органические строительные материалы, применяемые для изготовления бетонов, скрепления отдельных элементов строительных конструкций, гидроизоляции и др.

Минеральные вяжущие материалы (МВМ) – тонкоизмельченные порошкообразные материалы (цементы, гипс, известь и др.), образующие при смешивании с водой (в отдельных случаях – с растворами солей, кислот, щелочей) пластичную удобоукладываемую массу, затвердевающую в прочное камневидное тело и связывающую частицы твердых заполнителей и арматуру в монолитное целое.

Таблица 7

Основные химические свойства углерода и кремния

Реакция		Углерод	Реакция	Кремний
с простыми веществами	кислородом	$\overset{0}{C} + \overset{0}{O_2} \xrightarrow{600-700\text{ }^\circ C} \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}$	кислородом	$\overset{0}{Si} + \overset{0}{O_2} \xrightarrow{1200-1300\text{ }^\circ C} \overset{+4}{Si}\overset{-2}{O_2}$
	галогенами	$\overset{0}{C} + 2\overset{0}{F_2} \xrightarrow{900\text{ }^\circ C} \overset{+4}{C}\overset{-1}{F_4}$	галогенами	$\overset{0}{Si} + 2\overset{0}{F_2} \rightarrow \overset{+4}{Si}\overset{-1}{F_4}$
	серой	$\overset{0}{C} + 2\overset{0}{S} \xrightarrow{700-800\text{ }^\circ C} \overset{+4}{C}\overset{-2}{S_2}$	углеродом	$\overset{0}{Si} + \overset{0}{C} \xrightarrow{2000\text{ }^\circ C} \overset{+4}{Si}\overset{-4}{C}$
	водородом	$\overset{0}{C} + 2\overset{0}{H_2} \xrightarrow{600\text{ }^\circ C, kt} \overset{-4}{C}\overset{+1}{H_4}$	водородом	не реагирует
	металлами	$\overset{0}{C} + \overset{0}{Ca} \xrightarrow{t} \overset{+2}{Ca}\overset{-1}{C_2}$	металлами	$\overset{0}{Si} + 2\overset{0}{Mg} \rightarrow \overset{+2}{Mg_2}\overset{-4}{Si}$
со сложными веществами	оксидами металлов	$\overset{0}{C} + 2\overset{+2}{PbO} \xrightarrow{t} 2\overset{+4}{Pb} + \overset{-2}{CO_2}$	щелочами	$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2 \uparrow$
	водяным паром	$\overset{0}{C} + \overset{+1}{H_2O} \leftrightarrow \overset{+2}{CO} + \overset{+1}{H_2}$	кислотами	не реагирует
	кислотами	$\overset{0}{C} + \overset{+6}{H_2SO_4} \rightarrow \overset{+4}{CO_2} \uparrow + 2\overset{+4}{SO_2} \uparrow + 2H_2O$		

Твердение МВМ осуществляется вследствие процессов растворения, образования пересыщенного раствора и коллоидной массы, которая частично или полностью кристаллизуется.

Классификация МВМ:

1. Гидравлические вяжущие материалы

При смешивании с водой (затворении) твердеют и продолжают сохранять или наращивать свою прочность в воде. К ним относятся различные цементы и гидравлическая известь. При твердении гидравлической извести происходит взаимодействие CaO с водой и углекислым газом воздуха и кристаллизация образующегося продукта. Применяют в строительстве наземных, подземных и гидротехнических сооружений, подвергающихся постоянному воздействию воды.

2. Воздушные вяжущие материалы

При смешивании с водой твердеют и сохраняют прочность только на воздухе. К ним относятся воздушная известь, гипсово-ангидритные и магнезиальные воздушные вяжущие.

3. Кислотоупорные вяжущие материалы

Состоят в основном из кислотоупорного цемента, содержащего тонкоизмельченную смесь кварцевого песка и Na_2SiF_6 ; их затворяют, как правило, водными растворами силиката натрия или калия, они длительно сохраняют свою прочность при воздействии кислот. При твердении осуществляется реакция $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 6\text{NaF} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$. Применяют для производства кислотоупорных замазок, строительных растворов и бетонов при строительстве химических предприятий.

4. Вяжущие материалы автоклавного твердения

Состоят из известково-кремнеземистых и известково-нефелиновых вяжущих (известь, кварцевый песок, нефелиновый шлам) и твердеют при обработке в автоклаве (6 – 10 ч, давление пара 0,9 – 1,3 МПа). К ним относят также песчанистые портландцементы и другие вяжущие на основе извести, зол и малоактивных шламов. Применяют в производстве изделий из силикатных бетонов (блоки, силикатный кирпич и др.).

5. Фосфатные вяжущие материалы

Состоят из специальных цементов; их затворяют фосфорной кислотой с образованием пластичной массы, постепенно затвердевающей в монолитное тело и сохраняющей свою прочность при температурах выше 1000 °С. Обычно используют титанофосфатный, цинкофосфатный, алюмофосфатный и другие цементы. Применяют для изготовления огнеупорной футеровочной массы и герметиков для высокотемпературной защиты металлических деталей и конструкций в производстве огнеупорных бетонов и др.

Органические вяжущие материалы (ОВМ) – вещества органического происхождения, способные переходить из пластичного состояния в твердое или малопластичное в результате полимеризации или поликонденсации.

По сравнению с МВМ они менее хрупки, имеют большую прочность при растяжении. К ним относятся продукты, образующиеся при переработке нефти (асфальт, битум), продукты термического разложения древесины (деготь), а также синтетические терморезистивные полиэфирные, эпоксидные, феноло-формальдегидные смолы. Применяют в строительстве дорог, мостов, полов производственных помещений, рулонных кровельных материалов, асфальтополимерных бетонов и др.

Характеристики некоторых вяжущих материалов

Цементы, порошкообразные МВМ, образующие при взаимодействии с водой и водными растворами солей пластичную массу, превращающуюся со временем в твердое камневидное тело, – основной строительный материал.

Наиболее распространены портландцементы (от назв. г. Портленд в Великобритании), содержащие, главным образом, высокоосновные силикаты кальция. Химический состав портландцемента (без добавок) в % по массе: 62 – 76 % CaO , 20 – 23 % SiO_2 , 4 – 7 % Al_2O_3 , 2 – 5 % Fe_2O_3 , 1 – 5 % MgO . Известны отличающиеся составом и назначением различные виды портландцемента – высокопрочный, быстротвердеющий, гидрофобный и др., его смеси с гранулированным шлаком (шлакопортландцемент) и горными породами – пуццоланами – трепелом, туфом, пемзой (пуццолановый портландцемент). Другие распространенные виды цемента – глиноземистый, гипсоглиноземистый расширяющийся.

Гипс (от греч. *gypsos* – мел, известь) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – минерал подкласса водных сульфатов.

Встречается часто в виде сплошных масс: зернистых (алебастр) и параллельно-шестоватых или волокнистых (селенит).

Гипс осаждается из водных растворов, богатых сульфатными солями (при усыхании морских лагун и соленых озер).

Алебастр – вяжущий материал, применяется в медицине (для наложения повязок), в сельском хозяйстве для гипсования почв. Селенит – ценный отделочный материал.

Бетон (от франц. *beton*) – искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания уплотненной смеси вяжущего материала, воды и инертных заполнителей. Вяжущим в бетоне чаще всего является цемент, содержание которого составляет 10 – 15 % от массы бетона. Используют также гипс, шлаковые и известково-песчаные вяжущие, растворимое стекло, цементы с добавлением полимерных материалов или битумно-дегтевых вяжущих. Вводят также добавки пластификаторов, пенообразователей, ускорителей или замедлителей схватывания и т.д.

Состав бетонной смеси подбирают в зависимости от требуемых свойств изделий.

По назначению бетон подразделяют:

- на общестроительный – к нему относятся тяжелый и легкий бетон;
- на специальный:
 - а) гидротехнический;
 - б) дорожный – отличается повышенной прочностью, морозо- и износостойкостью;
 - в) химически стойкий – содержит различные вяжущие и заполнители в зависимости от агрессивности среды;
 - г) жаростойкий – в качестве заполнителей используют огнеупорные материалы;
 - д) декоративный – содержит большое количество заполнителя (гранитная и мраморная крошка и др.), вяжущее – портландцемент с пигментами.

В зависимости от размера заполнителя различают крупнозернистый (содержит щебень или гравий с частицами размером 10 – 150 мм) и мелкозернистый (содержит кварцевый песок или мелкий щебень с крупностью зерен 0,15 – 10 мм) бетоны.

Битумы (от лат. *bitumen* – горная смола) – *твердые или смолоподобные продукты, представляющие собой смесь углеводородов и их азотистых, кислородных, сернистых и металлосодержащих производных.*

Битумные материалы – материалы на основе природных асфальтов или нефтяных битумов.

Они содержат:

- заполнители: щебень, песок, тальк, золу, молотую резину и др.;
- полимерные модифицирующие добавки: натуральный, хлоропреновый, бутадиен-стирольный каучуки;
- специальные добавки: антистатика, пластификаторы, разжижители, эмульгаторы и др.

Широкое распространение битумных материалов обусловлено их гидрофобностью, высокой радиационной стойкостью, легкостью переработки, а также доступностью нефтяных битумов.

Известь – *вяжущий материал, получаемый обжигом и последовательной переработкой известняка, мела и других известково-магнезиальных горных пород.*

В зависимости от химического состава и условий твердения известь подразделяют:

- на воздушную – получают обжигом главным образом известняка с малым содержанием глины (до 80 %) при 1100 – 1300 °С в шахтных или вращающихся обжиговых печах. В зависимости от способа обработки обожженного продукта получают негашеную комовую (кипелка), негашеную молотую и гашеную (гидратную) известь, или пушонку, а также известковое тесто. Применяют для изготовления вяжущих строительных растворов, предназначенных для наземной кладки кирпича, искусственных камней и штукатурки, а также для получения известково-шлаковых, известково-пуццолановых и других смешанных вяжущих;

- на гидравлическую – тонкомолотый порошок, получаемый обжигом при 900 – 1100 °С известняков, содержащих 6 – 20 % глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей. Используется для изготовления штукатурных и кладочных растворов, пригодных для эксплуатации в сухих и влажных средах, легких и тяжелых бетонов низких марок, фундаментов и сооружений, подвергающихся действию воды.

Все виды извести применяют также: в химической промышленности (для получения хлорной извести, соды, нейтрализации кислот и кислых газов в промышленных сбросах и др.), металлургии (флюсы при выплавке чугуна из железных руд), сахарном производстве (для очистки свекловичных соков), в сельском хозяйстве (для известкования почв). Кроме того, известь широко используется для производства силикатного кирпича и силикатных автоклавных изделий.

6.5. Органические полимерные материалы

Полимеры – *это высокомолекулярные соединения (ВМС), имеющие регулярное строение.*

Высокомолекулярные соединения – это вещества, имеющие молярную массу больше 2000 г/моль.

Классификация полимеров.

1. По природе:

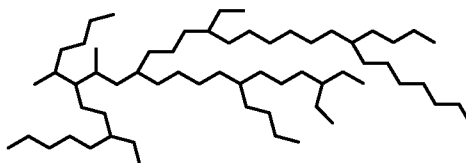
- органические – в основе имеют углеродную цепь, наиболее распространены;
- неорганические.

2. По строению:

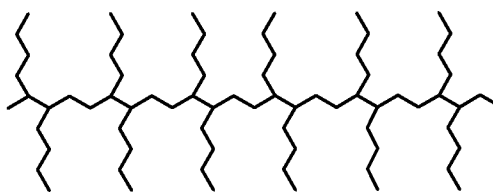
Линейные



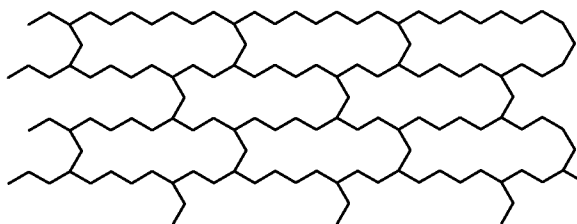
Разветвленные



Гребнеобразные



Сетчатые (сшитые)



3. По составу

- гомоцепные. Основная цепь состоит из атомов одного типа;
- гетероцепные. Основная цепь состоит из различных атомов.

4. По источнику получения:

- природные (каучук, целлюлоза, шерсть);
- искусственные (резина, вискоза, ацетатный шелк);
- синтетические (полиэтилен, капрон, силикон).

5. Синтетические полимеры по типу реакции получения делят:

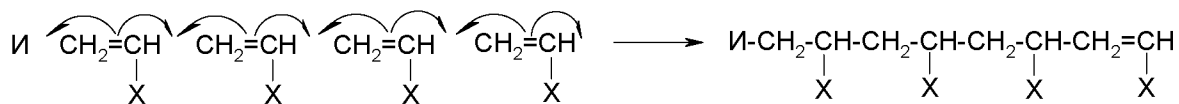
- на получаемые по реакции полимеризации (полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид);
- на получаемые по реакции поликонденсации (капрон, лавсан, фенолформальдегидная смола);
- на получаемые по реакции полиприсоединения (полиуретаны).

Получение полимеров

1. Реакция полимеризации

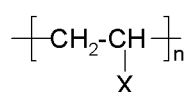
В реакции полимеризации участвуют органические молекулы, содержащие двойные и тройные связи. Схематически полимеризацию можно

представить как разрыв двойных или тройных связей внутри одной молекулы с образованием связей между молекулами. Полимеризация не является самопроизвольным процессом, а вызывается действием специальных веществ – *инициаторов* (И). Поэтому в состав таких полимеров обязательно входят остатки инициаторов. Схему процесса полимеризации можно представить в виде



где X, например, углеводородный радикал, галоген и др.

Сокращенно молекулы полимеров записывают следующим образом



где n - средняя степень полимеризации, $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ | \\ \text{X} \end{array}$ - элементарное звено полимера. Исходная же молекула $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ | \\ \text{X} \end{array}$ называется мономером.

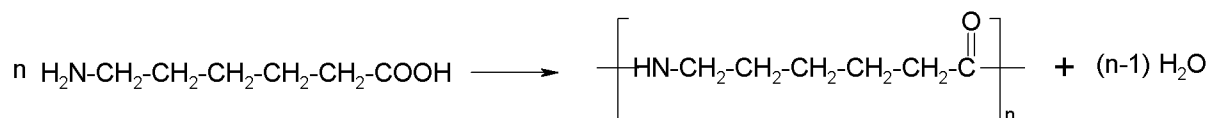
Характеристики полимеризационных материалов, имеющих наибольшее распространение и применение, приведены в табл. 8.

2. Реакция поликонденсации

Реакция поликонденсации отличается от реакции полимеризации тем, что в качестве побочного вещества образуется низкомолекулярное соединение. Обычно реакцию поликонденсации проводят для веществ, которые содержат две различные функциональные группы.



Рассмотрим примеры получения некоторых поликонденсационных полимеров.

1. Получение *капрона* (поликаприама). Капрон получают из 6-аминогексановой кислоты по следующей схеме



В Республике Беларусь капрон получают в г. Гродно на ОАО «Азот». Используют для производства волокон, капроновых нитей, нитяного корда. Молярная масса 10000 - 35000, плотность 1,13 – 1,15 г/см³. Температура размягчения выше 210 °С. Устойчив к щелочам и кислотам, кроме HNO₃.

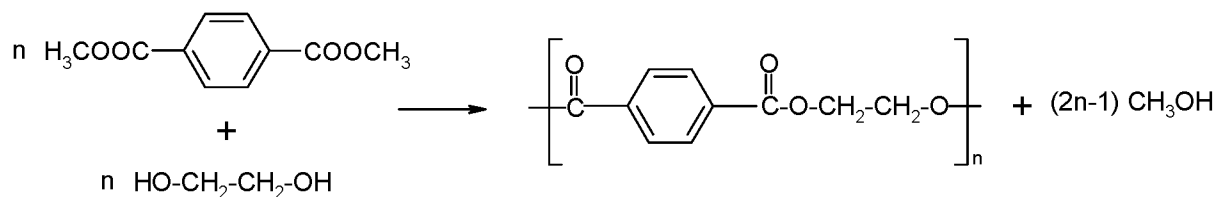
Характеристики наиболее распространенных полимерных материалов

Название	Мономер	Краткая характеристика	Область применения
1	2	3	4
Полиэтилен (ПЭ) $\left[\text{CH}_2\text{-CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	По способу получения различают полиэтилены высокого, среднего и низкого давления. Наилучшими свойствами обладает ПЭ низкого давления. ПЭВД - молярная масса (М) до 40000, имеет разветвления, плотность 0,92 – 0,93 г/см ³ . Устойчив к действию кислот и щелочей. Легко окисляется на свету и воздухе. Горюч. ПЭНД - молярная масса 100000 - 800000, плотность 0,94 - 0,96 г/см ³ , температура размягчения выше 130 °С. ПЭВД получают на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан»	Полиэтиленовая изоляционная пленка. ПЭ со степенью полимеризации ≈ 100000 и молекулярной массой более 10^6 используется как конструкционный материал. Полиэтилен используют для получения сополимеров с пропеном, стиролом. Полученные сополимеры обладают более высокими эксплуатационными характеристиками
Полипропилен $\left[\text{CH}_2\text{-CH} \right]_n$ CH ₃	$\text{CH}_2=\text{CH}$ CH ₃	Молярная масса 80000 - 200000. Плотность 0,9 – 0,92 г/см ³ . Температура размягчения выше 160 °С. Устойчив к концентрированным кислотам и щелочам. Полипропилен стабильнее полиэтилена и обладает более высокими эксплуатационными характеристиками. Горюч	Используют для получения пленок, волокон, пластмасс. Полипропилен, получаемый в особых условиях, используется как конструкционный материал. Сополимер полиэтилена и полипропилена обладает свойствами каучука
Полистирол $\left[\text{CH}_2\text{-CH} \right]_n$ 	$\text{CH}_2=\text{CH}$ 	Молярная масса 50000 - 200000. Плотность 1,05 – 1,07 г/см ³ . Пластичен выше 80 °С. При нагревании не разлагается, а деполимеризуется выше 220 °С. Устойчив к действию кислот и щелочей. Растворим в органических растворителях – дихлорэтане, хлороформе и т.д. Очень хрупкий	Применяется для производства пластмасс, канцелярских изделий. Сополимер с каучуком обладает высокой ударопрочностью. Используют сополимеры с акрилонитрилом, полиметилакрилатом, бутадиеном. Из стирола получают пенополистирол, обладающий низкой плотностью и достаточной жесткостью

1	2	3	4
Полиакрилонитрил (ПАН), нитрон $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	Средняя молярная масса 4000 - 70000. Плотность 1,14 - 1,15 г/см ³ . Температура размягчения 130 - 140 °С. Неустойчив и растворим в H ₂ SO ₄ и HNO ₃ . Гидролизуется в растворах щелочей, горюч, при горении выделяет аммиак	Используется для изготовления волокон. Широко используются сополимеры ПАН с полистиролом, полиметилметакрилатом, поливинилхлоридом, бутадиеном (бутадиен-нитрильный каучук)
Поливинилацетат (ПВА) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{O-CO-CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{O-CO-CH}_3}{\text{CH}}$	Применяют полимеры различной молярной массой - от 20000 до 150000. Низкомолекулярный полимер растворим в воде. Устойчив к кислотам, гидролизуется в щелочах. Плотность 1,19 - 1,2. Температура размягчения 35 - 55 °С. Разлагается выше 170 °С	Низкомолекулярный используется в качестве клея, эмульсия высокомолекулярного полимера используется как краска. Из ПВА получают ПВС (поливиниловый спирт), который нельзя получить полимеризацией
Полиизопрен (натуральный каучук) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Молярная масса до 1·10 ⁶ . Неустойчив к кислотам (конц.). Цис-изомер - натуральный каучук. Очень мягок. Способен выдержать относительное удлинение до 1500 %. Транс-изомер - гуттаперча. Более жесткий полимер, не обладает свойствами каучука. Горюч. Получаемый в настоящее время синтетический каучук по свойствам полностью аналогичен натуральному каучуку	Основное применение - получение резины. Резина - продукт взаимодействия серы и каучука при нагревании. Резина - сшитый полимер. Обладает меньшей эластичностью, но более износоустойчива
Поливинилхлорид (ПВХ) $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	M = 4·10 ³ - 1·10 ⁶ . Плотность 1,35 - 1,43 г/см ³ . Устойчив к растворам кислот и щелочей. Термически нестабилен, при температуре выше 120 °С разлагается с выделением HCl. Очень жесткий полимер. Диэлектрик. Дополнительное хлорирование ПВХ повышает его жесткость и термическую устойчивость	Поливинилхлорид применяют для изготовления пластмасс, изоляции для электропроводов, волокон; в строительстве (окна, двери); изготавливают искусственную кожу

1	2	3	4
Тефлон, фторопласт-4 $\left[\text{CF}_2\text{-CF}_2 \right]_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Молярная масса $5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$. Плотность $2,12 - 2,3 \text{ г/см}^3$. Температура размягчения выше $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Устойчив к действию кислот, щелочей, сильных окислителей. Устойчив к радиационному облучению. Термостабилен, обладает чрезвычайно низким коэффициентом трения	Широкая область применения благодаря уникальным свойствам. Изготавливают посуду для агрессивных сред. Шайбы, прокладки, детали машин. Используют как покрытия для металлов
Полихлоропрен $\left[\text{CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH-CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}\text{-CH=CH}_2$	Молярная масса $100000 - 200000$. Плотность $1,23 - 1,25 \text{ г/см}^3$. Устойчив к действию кислот, щелочей, ограниченно устойчив к окислителям, не растворим в углеводородах	Каучукоподобный полимер. Применяется для изготовления различных деталей, контактирующих с бензином, маслами, например, шланги для подачи топлива. Используют для получения сополимеров

2. Получение лавсана (полиэтилентерефталата). Мономерами служат диметилловый эфир терефталевой кислоты и этиленгликоль. Схема реакции получения.

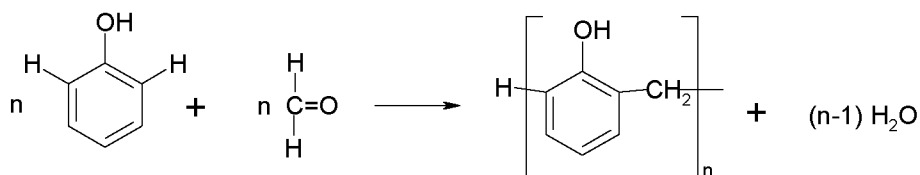


В данной реакции вместо воды выделяется метиловый спирт.

В Республике Беларусь лавсан получают в г. Могилеве на ОАО «Химволокно».

Молярная масса 20000 - 30000. Плотность аморфного полимера 1,33, кристаллического – 1,45 г/см³. Температура размягчения выше 250 °С. Устойчив к растворам кислот, щелочей, окислителей. Используют для получения волокон и нитей (полиэстер или полиэфирное волокно).

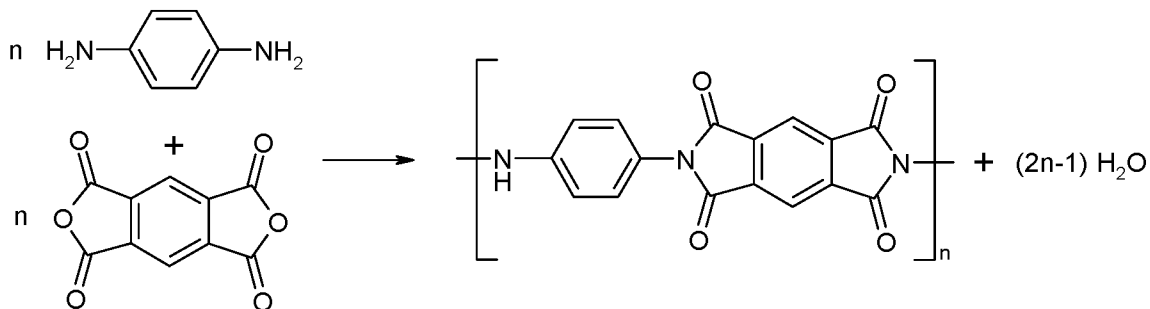
3. Фенолформальдегидная смола. Получают при поликонденсации формальдегида и фенола по схеме



Фенолформальдегидная смола является первым полимером, для которого было налажено промышленное производство (в 70-х годах XIX в.). В настоящее время фенолформальдегидную смолу используют в качестве связующего компонента для наполненных композитов - фенопластов.

Молярная масса невелика – 500 - 1000. Плотность 1,2 – 1,3 г/см³ в зависимости от молярной массы. При нагревании разлагается с образованием формальдегида, по этой причине токсичен.

4. Кевлар (полиариламид). Получают при поликонденсации ангидрида пиромеллитовой кислоты и диаминобензола по схеме



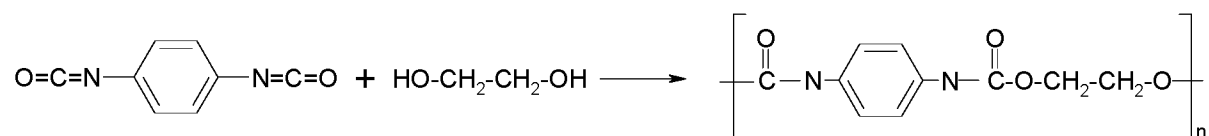
Молекулярная масса 50000 – 150000. Температура размягчения выше 250 °С, устойчив до 450 °С. Стабилен к растворам кислот и щелочей, негорюч, обладает высокой радиационной устойчивостью.

Используют для получения волокон. Волокна кевлара имеют интересную особенность. При действии ударных механических усилий данный полимер разрушается, «рассеивая» энергию. По этой причине кевлар используют в пуленепробиваемых жилетах.

Кроме получения волокон ароматические полиамиды применяют для изготовления различных пленок и пластмасс, а также клеевых композиций.

3. Реакция полиприсоединения

Реакция полиприсоединения напоминает реакцию поликонденсации, с той разницей, что не происходит выделения побочных продуктов. По реакции полиприсоединения получают полиуретаны



Полиуретаны имеют молярную массу 10000 - 15000, температура размягчения около 200 °С. Устойчивы к растворам кислот, щелочей, стабильны к окислителям. Атмосфероустойчивы. Характеризуются очень высокой износоустойчивостью. Используют для получения пенопластов, клеевых составов, различных покрытий. Благодаря износоустойчивости применяются для изготовления подошв и различных деталей – шайб, прокладок и т.д.

Преимущество полимерных материалов

Полимеры имеют ряд преимуществ перед традиционно применяемыми металлами. Эти преимущества обуславливают все более широкое использование полимеров в технике.

1. Экономическая целесообразность. Часто полимеры имеют более низкую стоимость, чем металлы или сплавы.

2. Высокая химическая устойчивость. Многие металлы в агрессивных жидкостях подвергаются коррозии с высокой скоростью, в то время как полимеры в этих условиях устойчивы и не разрушаются. Так, например, на полиэтилен не действуют концентрированные серная и азотная кислоты, он инертен к плавиковой кислоте, а тефлон устойчив даже к действию расплавов щелочных металлов.

3. Меньшая масса. Плотности черных сплавов составляют 7,5 – 9, цветных сплавов 1,7 – 3 г/см³. Плотность же многих полимеров находится в пределах 1,1 – 1,3 г/см³. Поэтому использование деталей из полимерных материалов позволяет значительно снизить массу изделия.

4. Возможность придания разнообразных форм. Полимеры гораздо легче обрабатываются, чем металлы.

5. В настоящее время химия ВМС является интенсивно развивающейся со сформированной теоретической базой, позволяющей как предсказывать свойства полимеров по их строению, так и прогнозировать синтез полимеров с заданными свойствами.

Помимо достоинств можно отметить и определенные недостатки полимерных материалов. Основными из них являются относительно невысокая прочность и низкая термостойкость. Для широко распространенных полимеров (полиэтилен, полистирол, ПВХ) температура размягчения – на уровне 100 – 140 °С. Полиамиды и полиэферы имеют более высокие температуры размягчения 200 – 250 °С.

Получаемые в специальных условиях полимеры, имеющие очень высокую степень полимеризации, например, полиоксиметилен с молекулярной массой до 2000000, имеют несколько более высокие температуры размягчения, но тем не менее уступают даже простым нежаропрочным сплавам.

6.6. Химическая связь в твердых телах

Перед рассмотрением теории химической связи в твердых телах необходимо кратко рассмотреть сущность метода молекулярных орбиталей. Метод молекулярных орбиталей (МО) наряду с методом валентных схем (ВС) применяется для описания процесса образования химической связи.

Основные положения метода МО.

1. Молекула рассматривается как совокупность ядер и электронов, которые движутся в общем электрическом поле, создаваемом ядрами. Таким образом, молекулярные орбитали не имеют направленности в пространстве.

2. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу исходных атомных орбиталей.

3. Взаимодействовать между собой могут только орбитали с одинаковой симметрией и приблизительно одинаковой энергией.

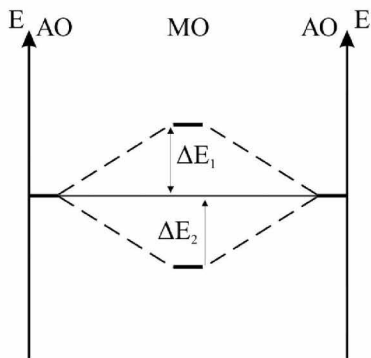
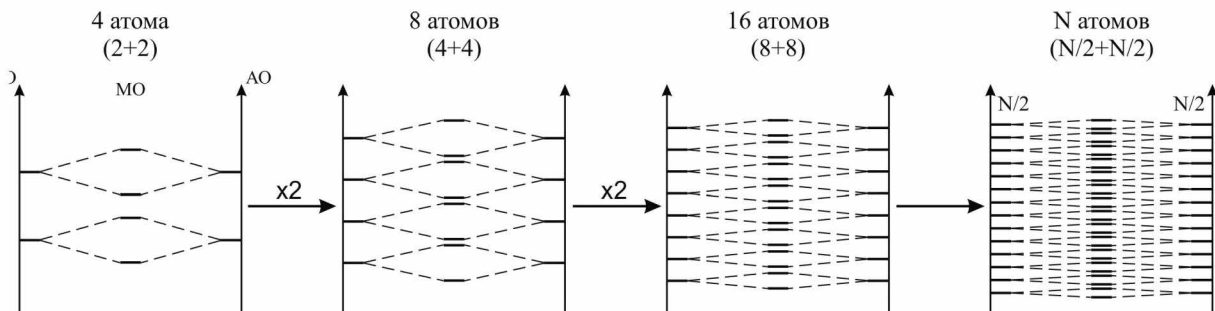


Рис. 16. Схема образования МО из АО

Рассмотрим процесс образования МО из атомных орбиталей (АО) на примере двух орбиталей (рис. 16). Из двух АО должно образоваться две МО, причем энергия одной из МО выше, чем у исходной АО, а энергия другой МО ниже, чем энергия АО. $\Delta E_1 = \Delta E_2$. Та МО, которая понизила энергию, называется *связывающей МО*, а та, которая повысила, – *антисвязывающей* или *разрыхляющей МО*. Величина ΔE , равная $|\Delta E_1| + |\Delta E_2|$, называется *энергией расщепления* уровней.

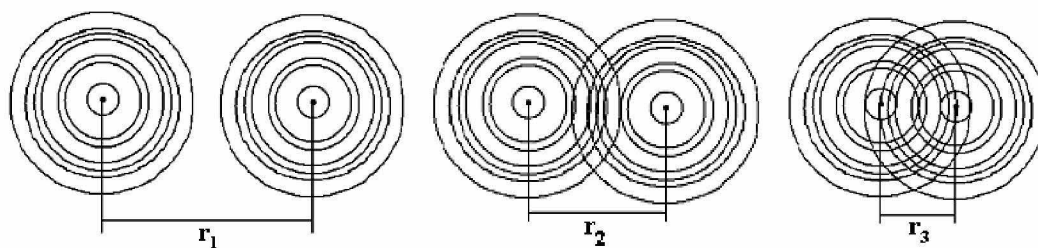
Далее будем последовательно удваивать число атомов. При этом будет наблюдаться следующая картина



Обычно число атомов N в каком-либо объекте может достигать $10^{24} - 10^{25}$. Число МО тоже будет порядка $10^{24} - 10^{25}$. Энергия расщепления обычно составляет несколько эВ, поэтому разница между соседними уровнями энергии составляет $10^{-23} - 10^{-24}$ эВ. Таким образом, расщепленные уровни образуют практически непрерывный энергетический спектр – *энергетическую зону*. Поскольку разница между отдельными уровнями невелика, то электроны могут свободно перемещаться с одного уровня на другой в пределах одной зоны.

Если перекрываются s-орбитали, то такая зона называется s-зоной, p-орбитали – p-зоной, d-орбитали – d-зоной. Максимальное число электронов, способное находиться в рамках одной зоны, называется емкостью зоны. Если зону образуют N атомов, то емкость s-зоны – $2 \cdot N$, p-зоны – $6 \cdot N$, d-зоны – $10 \cdot N$ электронов.

Для того чтобы произошло расщепление, необходимо, чтобы атомные орбитали перекрылись в пространстве. Для этого нужно, чтобы атомы подошли друг к другу на определенное расстояние. Рассмотрим процесс образования энергетических зон при последовательном сближении атомов.



Первыми будут взаимодействовать АО внешней электронной оболочки, затем предвнешней, затем предпредвнешней и т.д. В результате общая картина зон в твердом теле будет иметь вид (рис. 17).

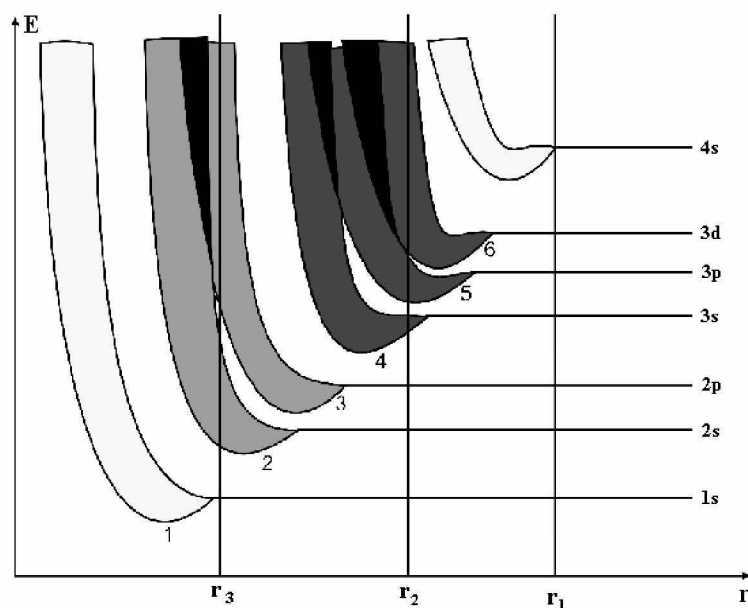


Рис. 17. Схема образования зон в многоэлектронном атоме

Для элемента третьего периода при межатомном расстоянии r_1 не будет наблюдаться расщепления ни одного из уровней, и химическая связь в этом случае образовываться не будет. При r_2 будут расщеплены 4s, 3p и 3d подуровни, и химическая связь будет формироваться за счет 3p- и 3d-электронов; 3s-подуровень расщепляться не будет и 3s-электроны не будут участвовать в образовании химической связи. На 4s-подуровне электронов нет, поэтому 4s-зона также не принимает участия в образовании химической связи.

Рассмотрим возникновение электронной проводимости в различных металлах.

1. *Натрий.* У натрия на 3s-орбитали находится 1 электрон. При образовании металлической связи N атомами на 3s-зоне будет находиться N электронов. Емкость 3s-зоны – $2 \cdot N$ электронов, поэтому зона является заполненной лишь наполовину. Электроны имеют возможность перемещаться в рамках s-зоны, не покидая ее.

2. *Магний.* У магния за 3s-орбитали находятся 2 электрона, следовательно в 3s-зоне будет находиться 2·N электронов. Поэтому электронная проводимость за счет 3s-зоны невозможна. Однако межатомное расстояние таково, что зоны 3s и 3p перекрывается, при этом часть электронов с s-зоны переходит на p-зону. Электронная проводимость будет проявляться за счет p-зоны.

3. *Алюминий.* У алюминия на 3s-подуровне находится 2 электрона и на 3p-подуровне – 1 электрон. 3s-зона заполнена полностью, а 3p-зона – на 1/6 (N электронов). Электронная проводимость осуществляется за счет p-зоны.

Применение зонной теории для описания строения твердых тел

Зонная теория может применяться не только для описания металлической связи. При рассмотрении свойств различных веществ, основной тип связи в которых – ковалентная, рассматривают две пограничные зоны – верхнюю заполненную (*валентную зону*) и нижнюю свободную (*зону проводимости*). В зависимости от разницы в энергиях между валентной зоной и зоной проводимости выделяют три различных типа веществ:

1. Если ширина запрещенной зоны составляет более 2 эВ, то в этом случае речь идет о *диэлектриках* (изоляторах). У них отсутствует электронная проводимость практически при любых температурах. Примерами могут служить алмаз, твердый хлорид натрия, диоксид кремния.

2. Если валентная зона и зона проводимости не перекрываются, но ширина запрещенной зоны составляет менее 2 эВ, то в этом случае речь идет о полупроводниках. При увеличении температуры проводимость полупроводников растет. Примерами являются кремний и германий.

3. Если валентная зона и зона проводимости перекрываются между собой, то такие вещества относят к металлам. Они обладают высокой электрической проводимостью, обусловленной наличием свободных электронов в кристалле. Характерной особенностью металлов является то, что с увеличением температуры их проводимость падает.

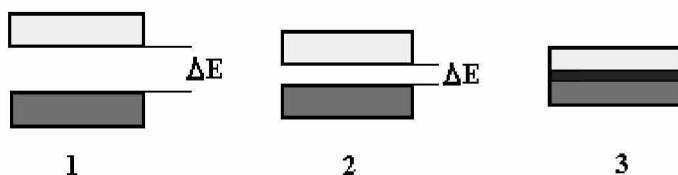


Рис. 18: Расположение зон и ширины запрещенной зоны:
1 – диэлектрики, 2 – полупроводники, 3 – металлы;
□ – зона проводимости, ■ – валентная зона

Относительное расположение зон и ширина запрещенной зоны представлены на рис. 18.

6.7. Силы межмолекулярного взаимодействия

Силы межмолекулярного взаимодействия являются самыми слабыми в ряду химическая связь – водородная связь – силы межмолекулярного взаимодействия. Энергия взаимодействия составляет всего около 0,5 - 10 кДж/моль, что в 20 - 200 раз меньше энергии самых слабых ковалентных связей. Тем не менее, межмолекулярное взаимодействие играет достаточно важную роль в твердых и жидких телах. Совокупность всех межмолекулярных взаимодействий называют *силами Ван-дер-Ваальса*.

Рассмотрим типы межмолекулярного взаимодействия.

1. *Ориентационное взаимодействие*. Наблюдается только между полярными молекулами.

Как известно, полярную молекулу можно представить в виде диполя с разделенными положительным и отрицательными зарядами. Если к зафиксированной полярной молекуле приблизить другую полярную молекулу, то электрическое поле первой молекулы будет ориентировать вторую молекулу таким образом, чтобы энергия взаимодействия зарядов была наибольшей (рис. 19). Энергия ориентационного взаимодействия может быть рассчитана по формуле

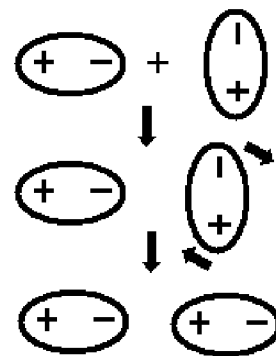


Рис. 19. Взаимная ориентация диполей при ориентационном взаимодействии

$$E_{op} = -\frac{2 \cdot \mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3 \cdot k \cdot T \cdot r^6}, \quad (88)$$

где μ_1 и μ_2 – дипольные моменты первой и второй молекул, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, r – расстояние между молекулами.

Если взаимодействуют молекулы одного вещества, то

$$E_{op} = -\frac{2 \cdot \mu^4}{3 \cdot k \cdot T \cdot r^6}. \quad (89)$$

Это соотношение выполняется достаточно точно в том случае, если $r \gg l$ (длина диполя). Ориентационное взаимодействие вносит наибольший вклад в общую энергию взаимодействия полярных молекул.

2. *Дисперсионное взаимодействие*. Осуществляется между любыми частицами – как полярными, так и неполярными. Для неполярных молекул дисперсионное взаимодействие является единственно возможным. Суммарный дипольный момент молекул равен нулю. Однако мгновенное

распределение электронов в молекуле не является симметричным. В каждое мгновение существует некоторый дипольный момент, не равный нулю. Электростатическое взаимодействие между такими мгновенными диполями и обуславливает существование дисперсионного взаимодействия (рис. 20).

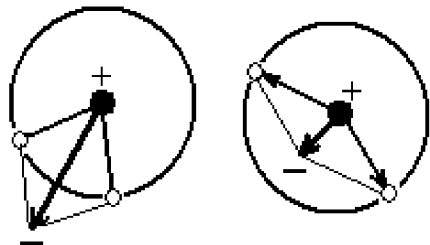


Рис. 20. Схема возникновения дисперсионного взаимодействия

Энергия дисперсионного взаимодействия равна

$$E_{дисп} = -\frac{3 \cdot h \cdot \nu_0 \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{4 \cdot r^6}, \quad (90)$$

где α_1 и α_2 - поляризуемость молекул.

Поляризуемость прямо пропорциональна размеру молекул, поэтому с увеличением размера молекулы увеличивается и энергия дисперсионного взаимодействия. Для двух одинаковых молекул

$$E_{дисп} = -\frac{3 \cdot h \cdot \nu_0 \cdot \alpha^2}{4 \cdot r^6}. \quad (91)$$

Дисперсионное взаимодействие является самым слабым из трех типов взаимодействий.

3. **Индукционное взаимодействие.** Осуществляется между полярными молекулами или ионами и неполярными молекулами.

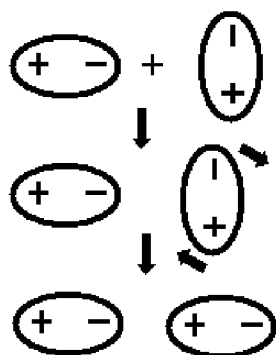


Рис. 21. Схема возникновения индукционного взаимодействия

При приближении неполярной молекулы к полярной молекуле или иону под действием их электрического поля происходит деформация первоначально симметричной электронной оболочки (*поляризация*). В результате поляризации в неполярной молекуле возникает наведенный (индуцированный) дипольный момент. Взаимодействие постоянного и индуцированного диполя обуславливает существование индукционного взаимодействия (рис. 21). Энергия индукционного взаимодействия может быть рассчитана по формуле

$$E_{инд} = -\frac{2 \cdot \alpha \cdot \mu^2}{r^6}. \quad (92)$$

Рассмотрев типы сил межмолекулярного взаимодействия, можно сделать вывод о том, что они очень сильно зависят от расстояния между частицами. Энергия всех типов взаимодействий обратно пропорциональна

расстоянию в шестой степени $E_i \approx -\frac{1}{r^6}$.

Кроме сил притяжения между молекулами существуют силы отталкивания. Энергия отталкивания обратно пропорциональна межмолекулярному расстоянию в двенадцатой степени $E_{отт} \approx \frac{1}{r^{12}}$. Таким образом, суммарная энергия межмолекулярного взаимодействия определяется соотношением $E_{ммг} = -\frac{const}{r^6} + \frac{const'}{r^{12}}$.

Графическая зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами имеет вид (рис. 22) (r_e – равновесное расстояние между молекулами). Очевидно, что любое изменение равновесного расстояния приведет к возрастанию энергии системы.

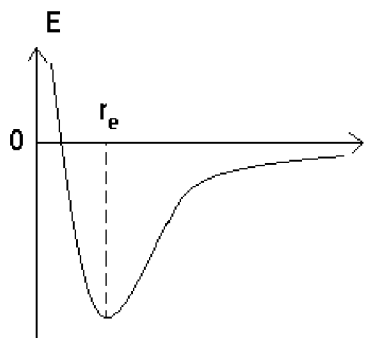


Рис. 22. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от межмолекулярного расстояния

6.8. Фазовое гетерогенное равновесие

Рассмотрим равновесие твердое состояние – жидкость. Для описания этого равновесия используют правило фаз Гиббса.

$$C = K - \Phi + 1, \quad (93),$$

где C - число степеней свободы; K - число компонентов в системе; Φ – число фаз, одновременно находящихся в равновесии.

Физический смысл C – число независимых параметров, которые можно изменять без изменения фазового состояния систем. Для равновесия твердое состояние – жидкость такими параметрами служат состав системы и температура. Знание числа степеней свободы позволяет прогнозировать, как поведет себя сплав заданного состава при нагревании до определенной температуры.

Рассмотрим диаграммы плавкости различных двухкомпонентных систем. Они строятся в координатах $T - X(\%)$ или $T - w(\%)$, где T – температура, w – массовая доля компонента в смеси, X – мольная доля компонента в смеси. Различают несколько типов диаграмм. Здесь будут рассмотрены простейшие типы. Более сложные диаграммы можно представить как определенный набор простых диаграмм.

6.8.1. Фазовая диаграмма с эвтектикой

Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, содержащая эвтектику, изображена на рис. 23. Рассмотрим основные области, а также ключевые элементы на диаграмме.

Кривая АЭВ называется *кривой ликвидуса*. Выше этой кривой не может существовать твердой фазы при данном составе.

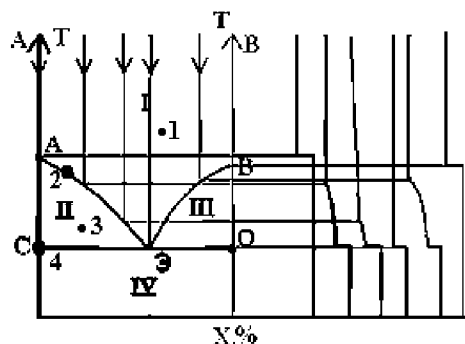


Рис. 23. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием эвтектики

Прямая АС называется *линией солидуса*. Ниже этой линии не существует жидкой фазы при данном составе. В области, ограниченной этими линиями, твердая и жидкая фазы находятся в равновесии.

Рассмотрим области на диаграмме:

I – расплав вещества А и В;

II – кристаллы вещества А, находящиеся в равновесии с расплавом;

III – кристаллы вещества В, находящиеся в равновесии с расплавом;

IV – механическая смесь кристаллов веществ А и В.

Рассчитаем число степеней свободы в точках 1 – 4.

В точке 1 $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно изменять как состав, так и температуру, при этом не будет меняться фазовое состояние.

В точке 2 появляется твердая фаза – начинает кристаллизоваться компонент В. $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Степень свободы только одна. Это значит, что изменение одного из параметров системы (T или X) автоматически вызывает изменение второго параметра. Так, если изменить состав системы, например, уменьшить содержание В, для того, чтобы точки остались на линии, она должна сместиться вниз, т.е. температура автоматически понизилась.

В точке 3 $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Изменение состава или температуры не вызовет изменение числа фаз, но вызовет перераспределение вещества между твердой и жидкой фазой, т.е. состав жидкой фазы и количество кристаллов так же зависят от температуры.

Точка 4. $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Число степеней свободы равно нулю. Это значит, что $T_{пл}$ индивидуальных веществ постоянна и определяется только природой вещества, но не внешними параметрами системы.

На данной фазовой диаграмме также имеется особая точка, обозначенная Э – точка эвтектики.

Эвтектика (от греч. – легко плавящийся) – это *механическая смесь* мелких кристаллов индивидуальных веществ А и В.

Отличительным свойством эвтектики является то, что она плавится и кристаллизуется при постоянной температуре, т.е. ведет себя подобно химическому соединению, но по своей сути не является таковым. Твердые сплавы, имеющие эвтектический состав, имеют мелкокристаллическую структуру и, следовательно, обладают высокими прочностными характеристиками.

Определим число степеней свободы в эвтектической точке. В ней в равновесии находятся *три* фазы: кристаллы А, кристаллы В и расплав вещества А и В. Поэтому в эвтектике $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Физический смысл $C = 0$ – *положение эвтектики не зависит от внешних параметров, а определяется лишь природой веществ А и В.*

На основании фазовой диаграммы можно построить *кривые охлаждения*, которые показывают, как изменяется температура системы при постепенном охлаждении или нагревании системы определенного состава. Точки перегиба на кривых охлаждения соответствуют температурам начала кристаллизации какой-либо фазы.

6.8.2. Фазовые диаграммы с образованием химического соединения

Вещества А и В могут при определенных условиях вступать в реакцию с образованием нового химического соединения (или нескольких). При этом могут возникать следующие ситуации.

Образованное химическое соединение устойчиво, оно не разлагается при температуре плавления и может существовать в расплаве (рис. 24). В этом случае на диаграмме появляется новый пик, отвечающий плавлению этого соединения (точка С на диаграмме). Можно отметить закономерность: чем острее максимум, тем более устойчиво образующееся соединение. Обозначим области на диаграмме:

I – расплав веществ А и В;

II – кристаллы вещества А, находящиеся в равновесии с расплавом веществ А и В;

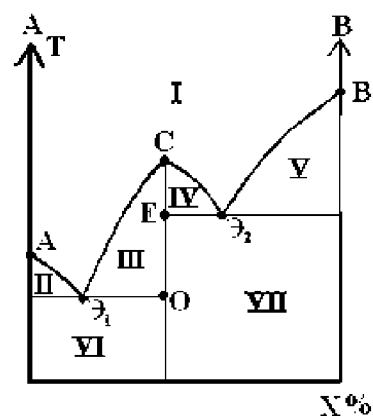


Рис. 24. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения

III и IV – кристаллы химического соединения A_xB_y , находящиеся в равновесии с расплавом;

V – кристаллы вещества B, находящиеся в равновесии с расплавом;

VI – механическая смесь кристаллов веществ A и A_xB_y ;

VII – механическая смесь кристаллов вещества A_xB_y и B.

В данной системе будут существовать две различные эвтектические смеси \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 . Число степеней свободы в них будет равно нулю. Кривые охлаждения строятся как для диаграммы с простой эвтектикой.

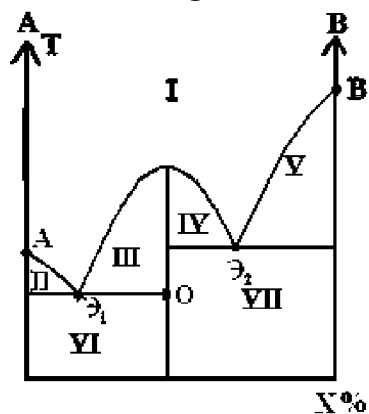


Рис. 25. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием химического соединения, разрушающегося при плавлении

Другим случаем является вариант образования химического соединения, которое устойчиво в твердом состоянии, но *при плавлении* распадается на отдельные компоненты A и B. Вид диаграммы при этом практически не изменяется (рис. 25), но максимум отсутствует, а вместо его наблюдается более или менее плавный перегиб.

И, наконец, химическое соединение, образованное A и B, может быть термически нестабильным, и разложение вещества на составляющие происходит *до температуры плавления*. В этом случае фазовая диаграмма будет иметь вид (рис. 26).

Обозначим области на диаграмме:

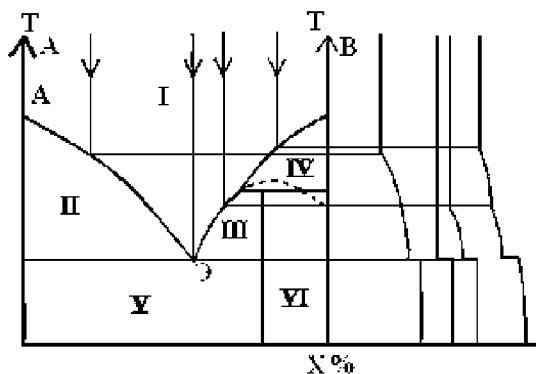


Рис 26. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образования неустойчивого химического соединения, разрушающегося до температуры плавления.

I – расплав веществ A и B;

II – кристаллы вещества A, находящиеся в равновесии с расплавом веществ A и B;

III – кристаллы химического соединения A_xB_y , находящиеся в равновесии с расплавом A и B;

IV – кристаллы вещества B, находящиеся в равновесии с расплавом A и B;

V – кристаллы вещества A + эвтектика, состоящая из кристаллов A и A_xB_y ;

VI – механическая смесь кристаллов вещества A_xB_y и A;

VII – механическая смесь кристаллов B и A_xB_y .

Типы кривых кристаллизации такие же, как на рассмотренных диаграммах. Отличие имеет последняя кривая, на которой имеется не один перегиб, а два. Первый соответствует температуре начала кристаллизующегося вещества В; второй отвечает началу кристаллизации A_xB_y .

Пунктиром отмечено существование вещества A_xB_y и его температуры плавления, если бы вещество было устойчивым. Этот участок кривой строят, симметрично продолжая участок ЭВ. Максимум будет отвечать составу химического соединения A_xB_y .

6.8.3. Фазовая диаграмма двух веществ с ограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии

Типы диаграмм плавкости, рассмотренные ранее, описывали поведение веществ, которые не образуют растворов в твердом состоянии. Часто встречаются системы, в которых наблюдается ограниченная растворимость одного из компонентов в другом в твердом состоянии (рис. 27).

Рассмотрим области на диаграмме:

- I – расплав веществ А и В;
- II – твердый раствор В в А (обозначим его α);
- III – твердый раствор α , находящийся в равновесии с расплавом веществ А и В;
- IV – твердый раствор β , находящийся в равновесии с расплавом веществ А и В;
- V – твердый раствор А в В (β);
- VI – механическая смесь α и β .

Отличительной особенностью таких систем являются области II и V. При кристаллизации из таких расплавов невозможно получить чистый компонент А или В, а всегда будут кристаллизоваться твердые растворы.

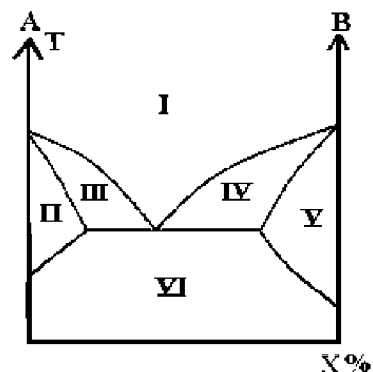


Рис. 27. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с ограниченной растворимостью в твердом состоянии

6.8.4. Фазовая диаграмма двух веществ с неограниченной растворимостью в твердом состоянии

Часто встречаются системы, которые образуют непрерывный ряд твердых растворов, т.е. неограниченно растворимы друг в друге. Такая система содержит три области (рис. 28):

- I – расплав веществ А и В;
- II – твердый раствор, находящийся в равновесии с расплавом веществ А и В;
- III – твердый раствор веществ А и В.

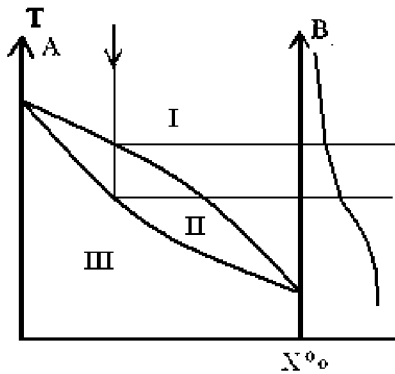


Рис. 28. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с неограниченной взаимной растворимостью

Отличительной особенностью кривой кристаллизации является отсутствие плоской площадки, отвечающей кристаллизации эвтектики. На кривой имеются только два перегиба, отвечающие началу и окончанию кристаллизации расплава. После второго перегиба продолжается охлаждение твердого раствора. Такой тип диаграммы наблюдается для металлов, имеющих близкие размеры атомов и одинаковый тип кристаллической решетки.

Многие двухкомпонентные системы образуют гораздо более сложные диаграммы состояния. Однако они могут быть представлены как набор из более простых диаграмм. Например, диаграмму, изображенную на рис. 24, можно представить как сумму двух диаграмм, приведенных на рис. 23.

6.9. Дисперсные системы

6.9.1. Классификация дисперсных систем

Коллоидным называется такое состояние вещества, при котором хотя бы один из геометрических параметров не превышает 10^{-6} м.

Если из трех параметров только один менее 10^{-6} м, то такие системы называют *пленками*. Если два параметра менее 10^{-6} м, то такие системы называют *волокнами* или *нитями*. Если все три параметра менее 10^{-6} м, то такие системы называют просто *дисперсными* или *коллоидными*.

Коллоидное состояние достаточно широко распространено в природе. Дым, туман, пленка масла на воде, молоко, чай – все это примеры существования коллоидных систем.

Рассмотрим классификацию коллоидных систем.

1. В качестве меры измельченности применяют такой параметр как дисперсность d , равный обратному радиусу $d = \frac{1}{r}$. По степени измельченности (дисперсности) выделяют следующие системы:

- *грубодисперсные*. Средний радиус частиц 10^{-7} - 10^{-6} м.
- *среднедисперсные*. Средний радиус частиц 10^{-8} - 10^{-7} м.
- *мелкодисперсные*. Средний радиус частиц 10^{-9} - 10^{-8} м.

2. По агрегатному состоянию дисперсионной среды коллоидные системы классифицируют следующим образом.

Среда \ Фаза	Газообразная	Жидкая	Твердая
Газообразная	не образуют дисперсной системы	пена	тв. пена
Жидкая	аэрозоль, туман	эмульсия	тв. эмульсия
Твердая	дым	золь, гель, суспензия	тв. золь

Широко распространены дисперсные системы с жидкой дисперсной средой, в частности, с водной дисперсионной средой, которые называют коллоидными растворами.

Рассмотрим причину возникновения особых свойств у дисперсных систем. Представим, что имеется 1 см^3 вещества кубической формы с ребром 1 см . Тогда общая площадь поверхности такого куба равна $6 \cdot S_{\text{гр}} = 6 \cdot 1^2 = 6 \text{ см}^2$. Разделим каждую грань на 10 частей. Общее число полученных кубиков будет равно $10^3 = 1000$. Общий объем вещества не изменится. Определим общую поверхность всех кубов. Площадь поверхности одного куба теперь будет равна $S_{\text{к}} = 6 \cdot (0,1 \text{ см})^2 = 0,06 \text{ см}^2$, а общая площадь будет равна $1000 \cdot S_{\text{к}} = 1000 \cdot 0,06 \text{ см}^2 = 60 \text{ см}^2$. Таким образом, деление куба на 1000 частей приводит к десятикратному увеличению общей площади поверхности. После еще одного деления $S_{\text{общ}}$ возрастет до 600 см^2 , затем 6000 см^2 . При делении каждой из граней исходного куба в 10000 раз ($L = 1 \text{ мкм}$) общая площадь поверхности достигнет $6 \cdot (10^{-6} \text{ м})^2 \cdot (10000)^3 = 6 \text{ м}^2$, т.е. увеличится в 10000 раз.

Общую энергию тела можно выразить через суммарную энергию внутренних частиц и суммарную энергию поверхностных частиц

$$U_{\text{общ}} = U_{\text{внутр}} + U_{\text{пов}}$$

Для крупных частиц $U_{\text{внутр}} \gg U_{\text{пов}}$. При измельчении увеличивается общее число поверхностных частиц; $U_{\text{внутр}}$ почти не изменяется, а $U_{\text{пов}}$ значительно возрастает. При определенной степени измельчения $U_{\text{пов}}$ начинает вносить основной вклад в $U_{\text{общ}}$. Относительный вклад каждой составляющей в $U_{\text{общ}}$ можно увидеть на рис. 29.

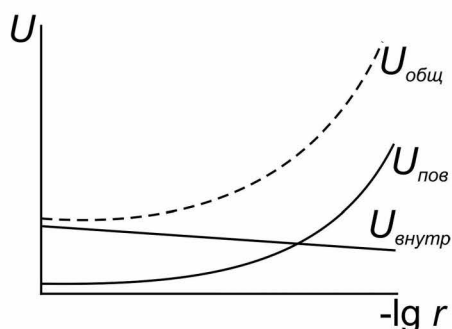


Рис. 29. Зависимость внутренней энергии тела от степени измельченности

Размер частиц, с которых начинается резкое увеличение $U_{общ}$, и служит верхней границей существования коллоидных систем. Поскольку особые свойства коллоидных систем обусловлены высокой удельной площадью поверхности, то часто можно встретить термин «поверхностные явления» применительно к особым свойствам коллоидных систем.

6.9.2. Особые свойства коллоидных систем

В данном разделе рассмотрим отличительные особенности как коллоидного состояния вещества, так и коллоидных растворов по отношению к истинным растворам.

1. *Эффект Тиндаля.* Позволяет отличать коллоидные растворы от истинных. При пропускании параллельного пучка света через истинный раствор не наблюдается рассеяние света. Если же пучок света направить на раствор, содержащий коллоидные частицы, то будет происходить рассеяние излучения и образовываться светящийся конус («конус Тиндаля») (рис. 30).

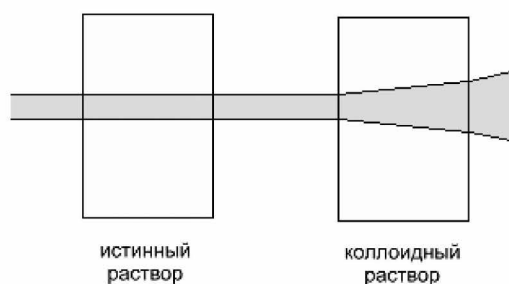


Рис. 30. Эффект Тиндаля

Коллоидные частицы различного размера по-разному рассеивают лучи, поэтому измерение интенсивности рассеянного излучения служит для анализа коллоидных растворов и определения концентрации и размеров коллоидных частиц.

2. *Термодинамическая неустойчивость коллоидных растворов.* На образование коллоидных систем необходимы затраты энергии, т.е. процесс образования коллоидных систем является несамопроизвольным. Следовательно, обратный процесс разрушения коллоидных систем будет самопроизвольным. Для некоторых коллоидных систем это очень медленный процесс, поэтому они способны существовать продолжительное время.

3. *Существование броуновского движения.*

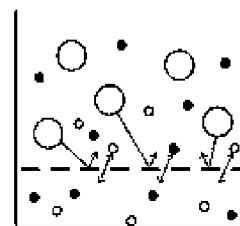
4. Аномально низкие значения *осмотического давления* и *понижения давления насыщенного пара растворителя*. Это связано с тем, что в растворе находятся не молекулы и ионы, а более крупные частицы,

состоящие из нескольких сотен тысяч или миллионов частиц. Поэтому числовая концентрация частиц в коллоидном растворе меньше, чем в истинном растворе.

5. Низкие значения *коэффициента диффузии* коллоидных частиц по сравнению с таковыми для молекул или ионов.

6. Существование явления *диализа*. Если чистый растворитель через полупроницаемую мембрану привести в контакт с коллоидным раствором, содержащим электролит, то молекулы воды и ионы электролита могут переходить в чистый растворитель, а коллоидные частицы – нет, поскольку их размер больше размера пор мембраны (рис. 31). Явление диализа используется для очистки коллоидных растворов от электролитов.

В медицине для людей с дисфункцией почек используют гемодиализ – удаление избытка солей из крови с помощью специального прибора – искусственной почки.



- - молекулы растворителя
- - молекулы или ионы растворенного вещества
- - коллоидные частицы

Рис. 31. Явление диализа

6.9.3. Получение дисперсных систем

Все методы получения дисперсных систем можно разделить на две большие группы:

– *диспергационные*, основанные на процессе дробления более крупных частиц;

– *конденсационные*, основанные на процессах образования новой фазы из раствора за счет физических или химических процессов.

Рассмотрим их подробнее.

1. *Диспергационные методы*. Обычно процесс измельчения проводят в мельницах. Обычная мельница не позволяет измельчить твердое вещество до коллоидного состояния, поэтому применяют специальные *шаровые* или *коллоидные мельницы*. Для облегчения процесса диспергирования к измельченной смеси прибавляют какую-либо жидкость или раствор ПАВ, механизм действия которых будет рассмотрен далее. При этом за счет адсорбции понижается значение поверхностной энергии и облегчается диспергирование. Разновидностью метода является *ультразвуковое диспергирование*, когда процесс измельчения сопровождаются ультразвуковым воздействием.

Для получения ряда систем используют метод *встречных струй*, когда расплав вещества через узкое сопло под высоким давлением подается

навстречу потоку охлаждающей жидкости. При встрече двух потоков происходит диспергирование на отдельные капли, которые мгновенно застывают. После этого проводят фракционирование образовавшейся дисперсной фазы.

Дисперсионными методами можно получать только грубодисперсные системы.

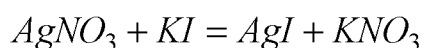
2. **Конденсационные методы.** Они более разнообразны. Рассмотрим следующие:

– **метод напыления.** Используется для получения тонких пленок металлов на различных поверхностях. В специальной камере металл под действием высокой температуры испаряется. Затем через специальное сопло поток паров металла направляется на обрабатываемую поверхность, на которой происходит процесс осаждения. Таким образом получают тонкие пленки алюминия, меди, олова, свинца и некоторых других металлов с относительно невысокой температурой кипения;

– **искровой разряд.** Металлические электроды помещают в растворитель и пропускают ток высокого напряжения. Поверхность электродов мгновенно нагревается до очень высокой температуры, при которой происходит испарение металла. Пары металла конденсируются в растворителе в виде очень мелких кристаллов. Таким методом можно получать золи металлов с размером частиц несколько нанометров;

– **замена растворителя.** Многие вещества хорошо растворяются в одних растворителях и плохо – в других. Если к раствору какого-либо вещества в хорошо растворяющем растворителе прибавлять при перемешивании растворитель, в котором вещество растворимо плохо, то при определенном соотношении объемов растворителей растворенное вещество образует отдельную фазу. Таким образом получают коллоидные растворы полимеров и некоторых неорганических солей;

– **реакции образования малорастворимых соединений.** Сюда также относят реакции образования золь металлов из их солей реакциями восстановления. Подробнее рассмотрим на примере образования коллоидного раствора иодида серебра AgI при сливании растворов $AgNO_3$ и KI



Если к раствору $AgNO_3$ постепенно прибавлять раствор KI , то в полученном растворе в любой момент времени будет находиться некоторый избыток $AgNO_3$. Ионы серебра будут адсорбироваться на поверхности AgI , создавая положительно заряженный адсорбционный слой.

Из раствора возле этого слоя будут концентрироваться ионы NO_3^- , будут образовывать плотный слой противоионов, а часть ионов будут образовывать диффузионный слой слабо связанных ионов. При этом будет образовываться система, изображенная на рис. 32. В центре находится ядро мицеллы, представляющее собой кристаллы AgI , на поверхности ядра находится адсорбционный слой ионов Ag^+ . Вокруг него располагается адсорбционный слой ионов NO_3^- , а затем диффузи-

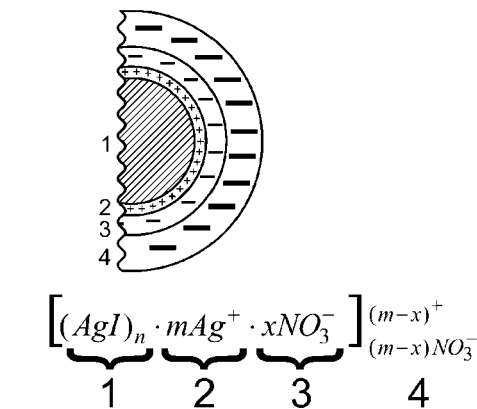
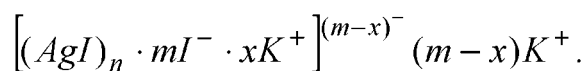


Рис. 32. Строение коллоидной частицы AgI : 1 – ядро мицеллы, 2 – адсорбционный слой ионов, 3 – адсорбционный слой противоионов, 4 – диффузионный слой противоионов

онный слой противоионов NO_3^- . Ядро и два адсорбционных слоя составляют *мицеллу*. Мицелла вместе с диффузионным слоем противоионов образуют *коллоидную частицу*. Таким образом, коллоидная частица электронейтральна, а мицелла несет определенный заряд.

Если изменить порядок сливания растворов, то строение коллоидной частицы будет иным. В этом случае в избытке будет KI , поэтому строение коллоидной частицы будет следующим



В этом случае мицелла будет нести отрицательный заряд.

Аналогичным образом, только применяя окислительно-восстановительные реакции, можно получать золи металлов, а также неметаллов, например, серы.

6.9.4. Устойчивость коллоидных растворов

Отличительной особенностью коллоидных растворов является их *термодинамическая неустойчивость*.

Можно выделить два типа устойчивости коллоидных растворов:

– *седиментационная устойчивость*. Характеризует устойчивость по отношению к процессу расслоения дисперсионной среды и дисперсионной фазы на два слоя согласно их плотности;

– *агрегационная устойчивость*. Характеризует устойчивость коллоидных растворов по отношению к процессу укрупнения частиц.

Рассмотрим эти типы устойчивости.

1. Седиментационная устойчивость.

На коллоидную частицу, находящуюся в жидкой или газообразной дисперсионной среде, действуют три противоположно направленные силы: сила тяжести F_T , сила Архимеда F_A и сила трения F_{TP} . Если частица движется с постоянной скоростью, то результирующая всех сил равна нулю $F_T = F_A + F_{TP}$ (рис. 33).

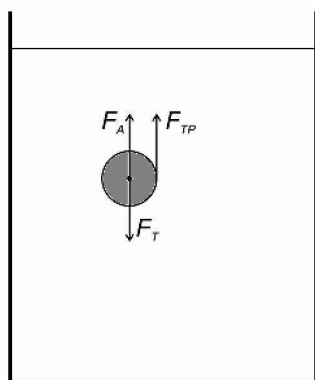


Рис. 33. Равновесие коллоидной частицы в дисперсионной среде

Сила тяжести рассчитывается по формуле $F_T = m \cdot g$; сила Архимеда – по формуле $F_A = m_{жс} \cdot g$; сила трения для сферических частиц по закону Стокса равна $F_{mp} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \cdot r$, где η – вязкость среды, r – радиус частицы, v – линейная скорость частицы.

Подставим значения и получим, что $(m - m_{жс}) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$. Для сферических частиц

$m = \rho \cdot V$, а $V = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^3}{3}$, тогда окончательно

$$v = \frac{2 \cdot r^2 \cdot (\rho - \rho_{жс}) \cdot g}{9 \cdot \eta}. \quad (93)$$

Проанализируем полученное выражение.

Скорость седиментации увеличивается с увеличением размера частиц. Таким образом, коллоидный раствор, содержащий более мелкие частицы, будет сохраняться дольше, чем раствор с крупными частицами. Этот факт положен в основу *седиментационного анализа*, т.е. определения размеров частиц путем измерения их скорости осаждения.

Скорость седиментации пропорциональна разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Если $\rho = \rho_{жс}$, то система седиментационно устойчива. Скорость седиментации также прямо пропорциональна ускорению свободного падения. В невесомости все системы седиментационно устойчивы.

Если искусственно увеличить значение g , например, использовать высокоскоростные центрифуги, то становится возможным подвергнуть седиментации даже весьма малые частицы – отдельные молекулы полимеров. В таких центрифугах (ультрацентрифугах) достигаются значения десятков тысяч g .

На явлении существования различной скорости седиментации основано разделение по размерам мелкодисперсных порошков. Порошок веще-

ства взбалтывают в растворителе и выжидают некоторое время, пока осядет крупная фракция, а мелкая при этом останется во взвешенном состоянии. Время, необходимое для выдерживания, оценивают по вышеприведенной формуле.

2. *Агрегационная устойчивость.*

Коллоидные частицы находятся в постоянном движении, при этом они сталкиваются между собой. При столкновении возможно слипание и укрупнение частиц. Более крупные частицы согласно формуле (93) обладают более высокой скоростью седиментации. Поэтому укрупнение частиц приводит к разрушению коллоидной системы.

Для объяснения причины устойчивости коллоидных растворов необходимо вернуться к рассмотрению строения мицеллы коллоидных частиц. Мицеллы несут на себе какой-то определенный заряд, рассредоточенный по поверхности. Существование этого заряда приводит к возникновению определенного скачка потенциала, который в данном случае носит название *электрокинетического потенциала* или *ζ-потенциала* (*дзета-потенциала*). Наличие ζ-потенциала и служит объяснением определенной агрегационной устойчивости. Ведь для того, чтобы подойти друг к другу на достаточно близкое расстояние, коллоидным частицам необходимо преодолеть отталкивание одноименных зарядов. Обычные значения ζ-потенциала составляют десятки милливольт. Критическое значение ζ-потенциала, т.е. то значение, ниже которого начинается процесс укрупнения, для многих золь находится на уровне 25 - 30 мВ.

Процесс укрупнения коллоидных частиц называется *коагуляцией*. Коагуляция вызывается разными причинами. Например, при нагревании увеличиваются скорость движения частиц и число соударений, поэтому повышение температуры ускоряет процесс коагуляции.

Коагуляция может вызываться растворами электролитов. Причем коагулирующим действием обладает ион, несущий противоположный заряду мицеллы заряд. Так, при добавлении к золю AgI , полученному нами ранее в первом случае, раствора $(NH_4)_2SO_4$ коагулирующим действием будет обладать ион SO_4^{2-} , а во втором случае ион NH_4^+ .

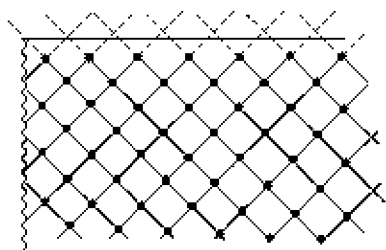
Минимальная концентрация иона-коагулянта, при котором наступает коагуляция, называется *порогом коагуляции*. Влияние заряда иона-коагулянта на порог коагуляции можно определить по правилу Шульце – Гарди

$$C_{\min} = \frac{const}{z^6}, \quad (94)$$

где C_{\min} - порог коагуляции, z – заряд иона, вызывающего коагуляцию.

Особо низким порогом коагуляции обладают органические ионы. Изменение ζ -потенциала можно осуществлять также электрическим полем. На этом принципе основана очистка газов от мельчайшей пыли, которая не задерживается обычными фильтрами. Обычно частицы пыли несут на себе некоторый отрицательный заряд. Поток газа пропускают через последовательно расположенные сетчатые электроды. При прохождении частиц пыли происходит их перезарядка, т.е. изменение заряда поверхности с отрицательного на положительный. В момент, когда ζ -потенциал становится равным нулю, происходит оседание частиц пыли в специальный пылесборник.

6.9.5. Поверхностно-активные вещества (ПАВ)



----- "свободные" связи
 ————— "компенсированные" связи

Рис. 34. Существование различных типов частиц в кристалле

Рассмотрим явление поверхностного натяжения. В любом веществе можно выделить два вида молекул – те, которые находятся на поверхности, и те, которые находятся в глубине фазы. Все взаимодействия между молекулами, находящимися в глубине фазы, являются симметрично скомпенсированными (рис. 34).

Молекулы, находящиеся на поверхности, взаимодействуют с молекулами внутренних слоев, а связи, направленные наружу, остаются свободными. Поэтому на границе раздела фаз возникает сила, стремящаяся сократить площадь поверхности, которая называется поверхностным натяжением.

Поверхностным натяжением называется работа по созданию площади новой поверхности

$$\sigma = \frac{A}{S} = \left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right], \quad (95)$$

поскольку $A = F \cdot l$, где F – сила, l – расстояние, то размерность $\sigma = \left[\frac{\text{Н}}{\text{м}} \right]$.

Значения σ для большинства обычных жидкостей имеют величину порядка 10^{-2} Н/м; так, для бензола $\sigma = 28,88 \cdot 10^{-3}$ Н/м, для этилового спирта $\sigma = 22,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м, для воды $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Поверхностное натяжение твердых тел и расплавленных металлов немного выше; так, для ртути $\sigma = 473,5 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Далее рассмотрим, как влияют растворенные вещества на величину поверхностного натяжения. Концентрация растворенного вещества в глубине раствора и в тонком поверхностном слое всегда различна (рис. 35). Если вещество из глубины раствора стремится уйти в приповерхностный слой, то $C_1 > C_2$. Такие вещества называют **поверхностно-активными веществами (ПАВ)**. К ним относятся практически все органические вещества. Если же вещество стремится перейти из приповерхностного слоя в глубь раствора, то $C_2 > C_1$. Такие вещества называют **поверхностно-инактивными веществами (ПИВ)**. Поверхностно-инактивными веществами являются практически все неорганические соли.

Поскольку у органических веществ поверхностное натяжение меньше, чем у воды, то ПАВ понижают поверхностное натяжение растворителя. Классические ПАВ должны удовлетворять определенным условиям по строению молекул. В составе молекулы ПАВ должны быть длинная неполярная углеводородная часть и небольшая полярная часть. По строению ПАВ бывают:

- *катионные*. Состоят из органической неполярной части, соединенной с положительно заряженной частью молекулы. В качестве диссоциирующего противоиона отщепляется анион. Формула такого ПАВ, например, $[C_{20}H_{41}N(CH_3)_3]^+ Cl^-$;

- *анионные*. Состоят из органической неполярной части, соединенной с отрицательно заряженной частью молекулы. В качестве диссоциирующего противоиона отщепляется катион. Формула такого ПАВ, например, $C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$;

- *неионогенные*. Они не диссоциируют в растворе на ионы. Формула такого ПАВ, например, $C_{15}H_{31} - O - CH_2 - CH_2 - OH$.

Поверхностно-активные вещества широко применяются в различных технологических процессах. Адсорбция молекул ПАВ на поверхности коллоидных частиц снижает поверхностное натяжение, следовательно, повышает устойчивость коллоидных растворов. По этой причине ПАВ используют как пенообразователи, стабилизаторы эмульсии, моющие вещества (мыла и СМС – синтетические моющие средства); ПАВ применяют в процессе обогащения руд методом флотации.

В присутствии небольших количеств ПАВ для твердых тел наблюдается **эффект Ребиндера** или существование **расклинивающего давления**.

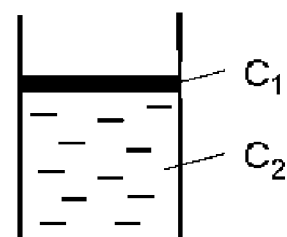


Рис. 35. Распределение растворенного вещества в растворе

Сущность эффекта Ребиндера заключается в сильном уменьшении *прочности* твердых веществ в присутствии ПАВ. Как уже отмечалось выше, молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности, снижают энергию образования твердой поверхности. В результате облегчается диспергирование твердых тел.

6.9.6. Явление смачивания

Рассмотрим поведение капли жидкости, нанесенной на ровную твердую поверхность. Возможно два варианта. Капля жидкости может принять одну из форм, изображенных на рис. 36. Форма капли жидкости определяется **краевым углом смачивания** θ или просто краевым углом. Если $\theta < 90^\circ$ (1 на рис. 36), то жидкость смачивает поверхность, и чем меньше угол, тем сильнее смачивание. Такая поверхность называется *лиофильной*, а если речь идет о воде, то *гидрофильной*. Если $\theta > 90^\circ$ (2 на рис. 36), то жидкость плохо смачивает поверхность. Такая поверхность называется *лиофобной* (*гидрофобной*).

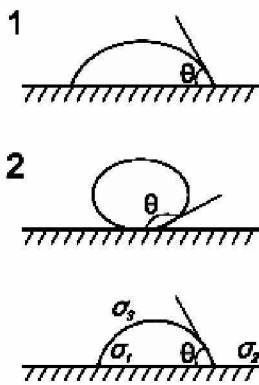


Рис. 36. Различные формы капли на твердой поверхности: 1 – лиофильная, 2 – лиофобная

Равновесное значение краевого угла зависит от поверхностного натяжения на границах твердая поверхность – газ (σ_1), твердая поверхность – жидкость (σ_2) и жидкость – газ (σ_3)

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \sigma_3 \cdot \cos \theta$$

Из этого выражения можно получить формулы для расчета работы адгезии и когезии.

Адгезия – это совокупность сил притяжения между частицами *различных фаз*. Выражение для работы адгезии имеет вид $A_{адг} = \sigma_1 \cdot (1 + \cos \theta)$.

Когезия – это совокупность сил притяжения между частицами *одной фазы* (вещества). Выражение для работы когезии имеет вид $A_{ког} = 2 \cdot \sigma_3$.

Численные значения поверхностного натяжения зависят от состава фаз. Если в процесс контакта трех фаз их состав не изменяется, то θ сохраняет свое значение неизменным во времени. Если же жидкость способна растворять твердое вещество, то σ_1 и σ_3 изменяются, что приводит к изменению θ . Это явление используют при спайке металлов. Припой обычно плохо смачивает оксидную пленку металла. Поэтому пайку ведут с флюсами – веществами, способными растворять оксидную пленку на поверхности металла. Адгезия припоя к металлу выше, поэтому при растворении или удалении оксидной пленки краевой угол смачивания становится меньше.

6.9.7. Применение коллоидных систем

Различные примеры использования коллоидных систем и растворов приводились в качестве иллюстраций к тем или иным поверхностным явлениям. В данном разделе рассмотрим действие смазывающих и охлаждающих жидкостей (СОЖ).

В современных процессах обработки материалов необходимо использовать высокую скорость резания металла. При этом выделяется большое количество тепла, которое деформирует деталь и резцы. При высокой скорости резания иногда стружка приваривается к металлу или резцу. Для устранения этого явления используют СОЖ. Они представляют собой очень тонкую эмульсию масла в воде, стабилизированную добавлением небольшого количества ПАВ и щелочи. Вода имеет очень высокую теплоемкость, поэтому эффективно охлаждает область резания, а мелкие капли масла смазывают трущиеся поверхности. Применение СОЖ наряду с использованием резцов из сплавов тугоплавких металлов позволяет значительно повысить скорость и качество обработки металла. В настоящее время скорость резания составляет несколько сотен метров в минуту.

6.10. Кинетика электродных процессов

Электродвижущая сила гальванического элемента рассчитывается по формуле $\Delta E = E_K - E_A$. Однако рабочее значение ΔE будет меньше, чем теоретически рассчитанное. Это связано с тем, что потенциалы электродов определяют в равновесных условиях, при отсутствии протекания электрического тока; ЭДС работающего гальванического элемента будет равна

$$\Delta E_{np} = \Delta E_m - I \cdot R - \Delta E_{конт} - \Delta E_{пол}. \quad (96)$$

Слагаемое $I \cdot R$ - омическое падение напряжения. Чем выше сила тока в цепи, тем меньше реальная ЭДС элемента; $\Delta E_{конт}$ - контактная разность потенциалов при работе гальванического элемента; $\Delta E_{конт}$ обычно мало, и им пренебрегают в расчетах; $\Delta E_{пол}$ - вклад явления поляризации электродов.

Поляризация – изменение потенциала электрода при протекании через него электрического тока.

Точнее, величина поляризации зависит не от силы тока, а от плотности тока j : $j = \frac{I}{S_{эл}}$. Поляризация электродов всегда сопровождает реальные электрохимические процессы. Рассмотрим разновидности поляризации.

1. **Химическая поляризация.** В случае химической поляризации при электролизе на аноде и катоде выделяются определенные вещества (например, кислород и водород), образующие микрогальваническую пару, имеющую ЭДС, противоположно направленную внешней.

2. **Газовая поляризация.** Часто основные электрохимические реакции сопровождаются выделением различных газов – H_2 , O_2 , Cl_2 и др. В момент выделения газы адсорбируются на поверхности электрода. При очень интенсивном выделении газов часть поверхности электрода оказывается изолированной от контакта с раствором. При этом будет изменяться и потенциал электрода. Наиболее часто на практике встречается водородная поляризация, обусловленная выделением водорода на катоде. В ряде случаев наступает полное прекращение протекания электрохимической реакции.

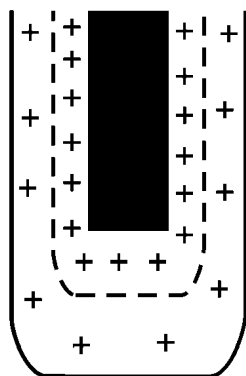


Рис. 37. Существование концентрационной поляризации

3. **Концентрационная поляризация.** Потенциал металлического электрода в растворе его соли определяется по уравнению Нернста

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{z} \cdot \lg C_{M^{z+}}.$$

На катоде происходит восстановление ионов $M^{z+} + ze = M^0$. Ионы из приэлектродного пространства, очерченного пунктирной линией (рис. 37), переходят на электрод, и их концентрация уменьшается. Этот процесс идет тем интенсивнее, чем больше плотность тока. По уравнению Нернста при уменьшении концентрации иона будет уменьшаться потенциал электрода (рис. 38, а).

На аноде, наоборот, происходит растворение металла и переход ионов металла в приэлектродное пространство. Концентрация ионов увеличивается, что приводит к увеличению потенциала электрода (рис. 38, а).

При электролизе поляризация электродов изменяется на противоположную, поэтому $\Delta E_{np} = \Delta E_m + I \cdot R + \Delta E_{конт} + \Delta E_{пол}$. При электролизе поляризация увеличивает потенциал катода и уменьшает потенциал анода (рис. 38, б). Поэтому электролиз проводят при несколько большем значении внешней ЭДС, чем собственная для гальванического элемента. Значение потенциала, при котором начинает протекать электролиз, называется **потенциалом разложения**.

Превышение потенциала разложения над равновесным потенциалом называется *перенапряжением выделения* вещества. На практике наибольшее значение имеет перенапряжение выделения водорода на некоторых электродах. Благодаря этому явлению из водных растворов возможно выделять

металлы, окислительно-восстановительные потенциалы которых меньше, чем у водорода. Наибольшее значение перенапряжения наблюдается для ртутного электрода. В зависимости от параметров тока оно может достигать 2 – 2,2 В. При определенных условиях из водного раствора можно выделить даже натрий в виде амальгамы, что невозможно осуществить на других электродах.

Применение электрохимических процессов в технике

Электрохимические процессы весьма широко применяются для решения различных задач. Рассмотрим важнейшие и наиболее широко используемые примеры применения электрохимических процессов.

1. Химические источники тока.

К ним можно отнести как применяемые в настоящее время «сухие» элементы и аккумуляторы, так и разрабатываемые топливные элементы. Устройство, работа, достоинства и недостатки химических источников тока рассмотрены в соответствующем разделе.

2. **Получение ряда металлов.** Активные металлы (*Na, K, Ca, Al*) получают только электролизом расплавов соединений этих металлов. Для меди электролиз используют при очистке от примесей других веществ.

3. **Гальванопластика** – это процесс получения точных копий металлических изделий путем электрохимического осаждения металла. Метод заключается в том, что металлическое изделие подключают катодом и проводят электролиз с инертным или активным анодом. Электролитом служит раствор соли осаждаемого металла. Толщина изделий контролируется путем измерения времени электролиза при заданных параметрах тока. В настоящее время разработаны методы совместного осаждения нескольких металлов. Это позволяет получить изделия из сплавов, например, бронзы. Достоинством данного метода является полная идентичность формы копии предмета и оригинала. Метод гальванопластики используется для получения изделий из малоактивных металлов – золота, серебра, меди.

4. **Гальваностегия** – это процесс нанесения тонких металлических покрытий методом электролиза, который напоминает гальвано-

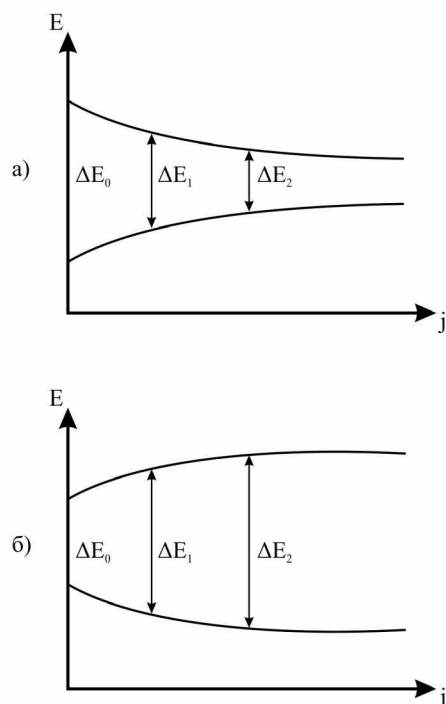


Рис. 38. Зависимость ЭДС гальванического элемента (а) и приложенного потенциала (б) при электролизе от плотности тока

пластику. Отличаются цели и задачи. Гальваностегия используется для нанесения защитных и (или) декоративных металлических покрытий, применяется для хромирования, никелирования, меднения поверхностей. В отличие от химического осаждения и нанесения металла методом напыления электрохимическое покрытие более ровное, имеет лучшее сцепление с поверхностью.

Для получения блестящих металлических покрытий к электролиту добавляют специальные вещества - *блескообразователи*. Это органические соединения, в присутствии которых процесс выделения металла на катоде протекает медленнее, но формируются очень мелкие плотные кристаллы с ровной блестящей поверхностью.

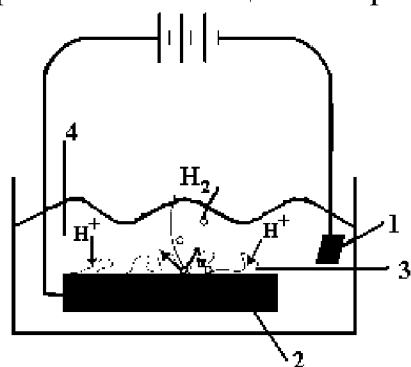
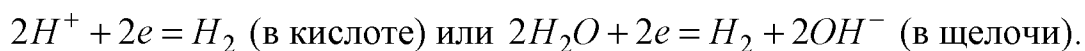


Рис. 39. Электрохимическое обезжиривание. 1 – анод, 2 – обрабатываемая деталь, 3 – жировое загрязнение, 4 – электролит

В качестве электролита используют разбавленные растворы кислот или щелочей. На катоде протекает реакция выделения водорода

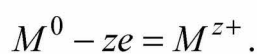


Пузырьки водорода, выделяясь на поверхности металла, вызывают механическое расщепление и унос жировых и маслянистых загрязнений. Поскольку водород способен растворяться в некоторых металлах, придавая им хрупкость, то для устранения этого явления в электролит добавляют специальные ингибиторы, замедляющие процесс диффузии водорода в металле.

6. Травление и электрохимическая полировка. При проведении этих процессов металлическое изделие подключают анодом. При травлении происходит растворение металла с поверхности детали. Травление проводят до заданных размеров, регулируя продолжительность процесса и параметры тока.

Разновидностью травления является электрохимическая заточка режущих инструментов. Обычно режущие кромки инструментов изготавливают из высокотвердых марок сталей или из специальных сплавов. Обработка поверхности режущего инструмента требует специальных абразивных материалов. При использовании электрохимической заточки на поверхности металла образуется слой оксида или гидроксида металла за счет процесса электрохимического окисления. Образовавшиеся оксиды или гидроксиды легко удаляются при действии обычных абразивных материалов. Электролитом обычно служат растворы солей (Na_2SiO_3 и др.).

При электрохимической полировке металла его также подключают анодом и проводят электролиз при таком потенциале, чтобы происходило только растворение металла



Матовая неблестящая поверхность рассеивает падающее излучение во все стороны за счет микроскопических неровностей поверхности. Блестящая поверхность, наоборот, отражает падающее излучение в одном направлении. При электрохимической полировке протекает процесс растворения поверхности металла. Скорость растворения зависит от плотности тока j . На выступах металла плотность тока

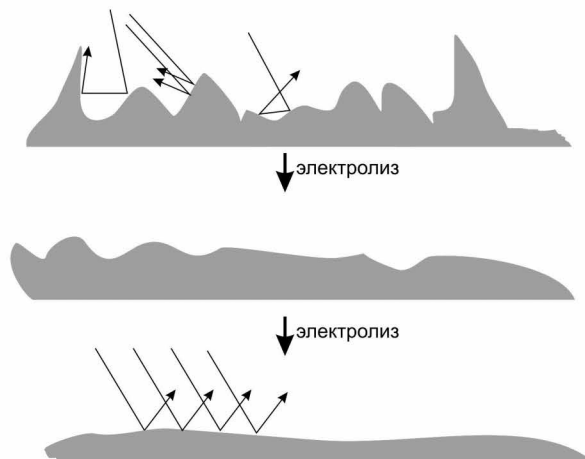
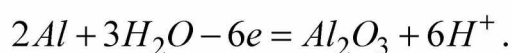


Рис. 40. Электрохимическая полировка металлической поверхности

выше, чем на ровных участках, поэтому неровности будут растворяться быстрее (рис. 40). Удаление микроскопических неровностей поверхности повышает блеск. Электрохимическую полировку применяют для обработки мелких изделий либо изделий сложной формы, для которых невозможно провести механическую полировку.

7. Анодное окисление заключается в формировании на поверхности металла слоя оксида металла. Для этого изделие подключают анодом, а электролиз проводят при таком потенциале, чтобы протекало не растворение металла, а его окисление с образованием оксида. Например, для алюминия



Анодное окисление применяют для формирования защитных антикоррозионных покрытий, а также для образования декоративных покрытий («воронение» стали).

6.11. Химические источники тока

К химическими источниками тока относят:

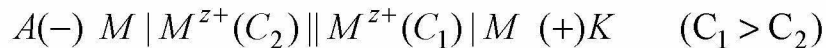
- гальванические элементы;
- аккумуляторы;
- топливные элементы.

6.11.1. Гальванические элементы

Концентрационный гальванический элемент. Концентрационный элемент состоит из двух электродов из одного материала, погруженных в растворы соли с различной концентрацией. ЭДС такого элемента равна

$$\Delta E = \left(\varphi^\circ + \frac{0,06}{z} \cdot \lg C_1 \right) - \left(\varphi^\circ + \frac{0,06}{z} \cdot \lg C_2 \right) = \frac{0,06}{z} \cdot \lg \frac{C_1}{C_2} \quad (C_1 > C_2)$$

При работе такого гальванического элемента происходит выравнивание концентраций соли металла в приэлектродных растворах. Схематическая запись концентрационного гальванического элемента



«Сухие» элементы. Гальванические элементы, рассмотренные в предыдущем пункте, не могут быть использованы в виде компактных и удобных источников тока. В качестве таких источников используют гальванические элементы, в которых окислительная и восстановленная формы элементов являются малорастворимыми веществами. В качестве примера рассмотрим марганцево-цинковый элемент (элемент Ле Кланше) (рис. 41).

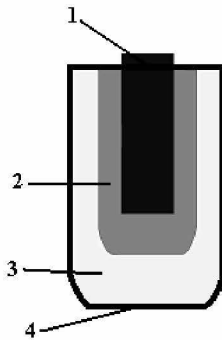
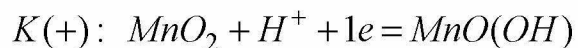
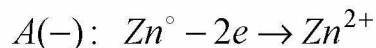
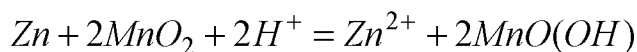


Рис. 41. Элемент Ле Кланше:
1 – угольный электрод; 2 – прессованный уголь и MnO_2 ;
3 – паста из насыщенного NH_4Cl ; 4 – цинковый корпус

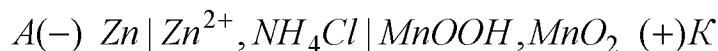
Анодом служит цинковый корпус, а катодом – угольный стержень, находящийся в контакте с прессованным диоксидом марганца MnO_2 . Электролитом в таком элементе служит насыщенный раствор хлорида аммония NH_4Cl с добавлением крахмала или гидролизированных полисахаридов для увеличения вязкости раствора. На аноде протекает реакция растворения цинка, а на катоде – частичное восстановление MnO_2



Суммарное уравнение электрохимической реакции



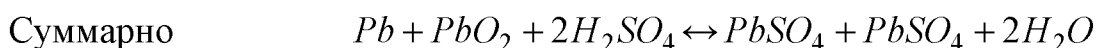
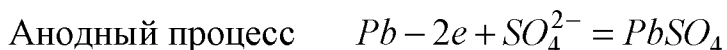
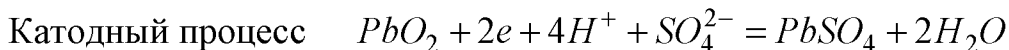
Электродвижущая сила одного марганцево-цинкового элемента составляет около 1,5 В. Схематическая запись элемента



6.11.2. Аккумуляторы

Основной недостаток «сухих» элементов – их одноразовое использование. Более экономичны и удобны в работе аккумуляторы. Отличительной особенностью аккумуляторов является обратимость окислительно-восстановительной реакции. Это позволяет после полной разрядки аккумулятора обращать реакцию и заряжать его. Рассмотрим два типа аккумуляторов – кислотный и щелочной.

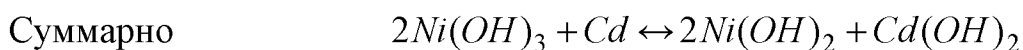
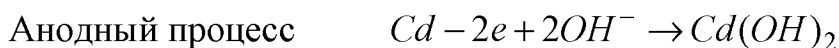
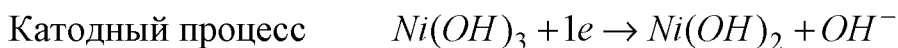
Кислотный аккумулятор еще называют свинцовым. Катодом является PbO_2 , а анодом – Pb . Электролит – раствор серной кислоты с массовой долей ее 27 – 30 %.



В продуктах PbSO_4 записан отдельно, потому что половина его образуется на катоде, а половина – на аноде, и они не смешиваются в процессе работы. Электродвижущая сила одного свинцового элемента равна 2,1 В. Если приложить внешнее напряжение больше 2,1 В, данная реакция будет протекать слева направо – происходит зарядка аккумулятора.

Достоинства свинцового аккумулятора: высокий пусковой ток и большое количество циклов заряд – разряд. Недостатки: низкая удельная емкость, высокая токсичность веществ, используемых для производства, наличие раствора серной кислоты, выделение водорода при зарядке.

Щелочной или никель-кадмиевый аккумулятор. Катодом служит прессованный гидроксид никеля (III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$, а анодом – металлический кадмий Cd . Электролит – 30 %-ный раствор KOH .

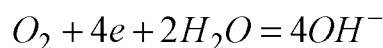


При зарядке аккумулятора направление протекания реакции изменяется. Достоинствами никель-кадмиевого аккумулятора является высокая удельная емкость, долговечность, безопасность в работе, отсутствие выделения водорода при работе и зарядке аккумулятора. Недостаток – токсичность соединений кадмия и никеля, наличие раствора KOH .

6.11.3. Топливные элементы

Топливные элементы – это устройства, в которых полуреакция окисления газообразного или жидкого топлива и полуреакция восстановления окислителя протекают на различных электродах. В качестве примера приведем топливный водородно-кислородный элемент. Он состоит из двух газовых электродов – водородного и кислородного.

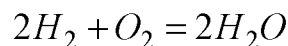
Полуреакция, протекающая на кислородном электроде, имеет вид



Полуреакция, протекающая на водородном электроде, имеет вид



Суммарное уравнение



Запись такого топливного элемента $A(-) Pt, H_2 | OH^- | O_2, Pt (+) K$. Направление движение электронов во внешней цепи – от водородного к кислородному электроду.

В настоящее время проводятся разработки по использованию в топливных элементах не водорода, а природных углеводородов – метана, этана, а также жидких топлив – бензина, керосина. Проблемой является техническое исполнение, а именно: поиск эффективных катализаторов, поскольку окисление углеводородов при комнатной температуре – очень медленный процесс. Топливные элементы могут стать самыми экологичными источниками энергии, поскольку при их работе не образуются токсичные побочные продукты горения CO , NO , NO_2 . За счет исключения потерь энергии при переходе из химической энергии в тепловую и из тепловой – в электрическую КПД топливных элементов может достигать 90 – 95 %.

Современные разработки в области топливных элементов касаются использования твердых электролитов на основе сверхпроводящей керамики. Применение этих веществ позволит снизить вес и размеры топливных элементов.

6.12. Химия конструкционных материалов

Рассмотрим химические и некоторые физико-химические свойства тех металлов, которые играют важную роль в машиностроении. Кроме металлических конструкционных материалов будут рассмотрены полимерные конструкционные материалы.

6.12.1. Разновидности кристаллических решеток металлов

Металлы составляют большинство в ПСЭ. Неметаллов известно около 25, а все остальные элементы относят к металлам. Несмотря на такое большое количество физико-химические свойства металлов в твердом состоянии достаточно однообразны. Причиной этого является существование металлической связи, которая была рассмотрена в теме «Химическая связь».

Химические свойства у металлов характеризуется большим разнообразием по сравнению с физическими. Это связано с существованием различных семейств металлов. Однако для всех металлов – простых веществ характерна тенденция отдавать, а не присоединять электроны, т.е. все металлы – простые вещества проявляют восстановительные свойства.

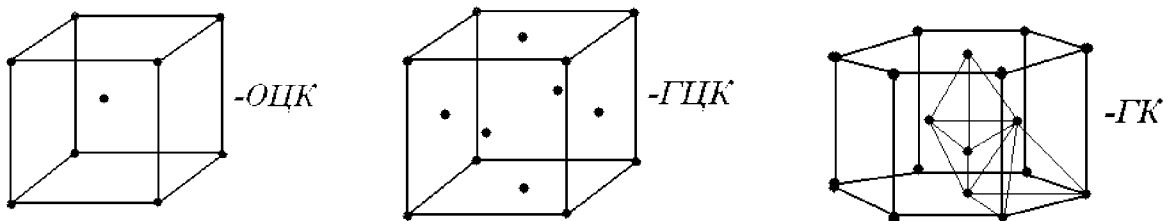
Все металлы в твердом состоянии имеют одну из трех кристаллических решеток. Из распространенных металлов только у марганца тип кристаллической решетки отличается от приведенных.

Рассмотрим типы кристаллических решеток.

1. **Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК).** Атомы металлов располагаются в вершинах куба, а один атом находится в центре куба. В ОЦК каждый атом металла окружен 8 атомами.

2. **Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК).** Атомы металлов располагаются в вершинах куба, а также в центре каждой грани. В ГЦК каждый атом окружен 12 атомами; ГЦК является более плотной, чем ОЦК. Поэтому если для одного металла возможно существование нескольких кристаллических модификаций, то плотность такого металла в ОЦК и ГЦК различна.

3. **Гексагональная кристаллическая решетка (ГК).** В ГК, как и в ГЦК, каждый атом окружен 12 атомами. Плотность ГК и ГЦК одинакова.



6.12.2. Распространенность металлов в природе

Металлы в природе встречаются в различном виде.

1. **Самородное состояние.** Некоторые металлы встречаются в свободном состоянии в виде слитков различной величины. В самородном виде встречаются наименее химически активные металлы – золото (Au), серебро (Ag), медь (Cu), платина (Pt). На настоящий момент на Земле не осталось значительных количеств самородных металлов. Некоторое время назад в Мировом океане были обнаружены огромные площади, засыпанные слитками сплавов марганца, железа, никеля, кобальта и некоторых других металлов (так называемые *конкрекции*). В перспективе они могут стать основными сырьевыми источниками черных металлов.

2. **Рудное состояние.** Подавляющее число металлов в природе находится в виде химических соединений. Если соединения концентрируются в одном месте, то они образуют месторождения. По своему составу руды бывают:

– **оксидные.** К ним относятся *гематит* Fe_2O_3 , *магнетит* Fe_3O_4 , *рутил* TiO_2 , *боксит* $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, *пирролюзит* MnO_2 , *хромистый железняк*, который является рудой двух металлов – $Fe(CrO_2)_2$;

– **сульфидные.** К ним относятся *пирит* FeS_2 , *халькопирит* $CuFeS_2$, *патронит* MoS_2 , *цинковая обманка* ZnS , *медный блеск* CuS ;

– **карбонатные.** К ним относятся *сидерит* $FeCO_3$, *малахит* $(CuOH)_2CO_3$;

– **галогенидные.** К ним относятся *галит* $NaCl$, *сильвинит* $KCl \cdot NaCl$, *карналлит* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$;

– **алюмосиликатные.** К ним относятся *полевой шпат* $KAl[Si_3O_8]$ или $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, *берилл* $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

В природе металлы встречаются и в виде других соединений, но они не находят широкого применения для получения чистых металлов.

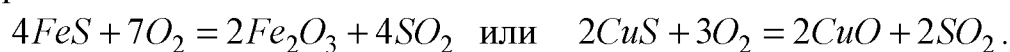
Металлы делят на образующие месторождения и рассеянные. Рассеянные металлы не образуют своих месторождений, а встречаются в виде примесей в рудах. Примерами таких металлов являются галлий (Ga), германий (Ge), ванадий (V). Однако рассеянность элемента не говорит о его распространении в земной коре. Так, рассеянного металла ванадия (0,015 %) в природе в 150 раз больше, чем свинца (10^{-4} %), и в 2 раза больше, чем никеля (0,008 %).

6.12.3. Получение чистых металлов

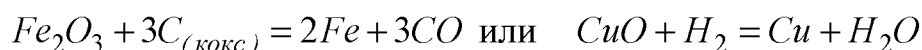
Наиболее простым способом является получение металлов, находящихся в самородном состоянии. Их переплавляют в слитки и далее очищают обычными методами. Получение металлов из руд представляет собой достаточно сложную технологическую задачу. Для получения металлов используют несколько подходов.

1. **Пирометаллургия.** Для выделения металлов используют высокие температуры в сочетании с действием различных восстановителей. Методами пирометаллургии получают металлы из оксидных и сульфидных руд.

При использовании сульфидной руды вначале проводят обжиг, например



Далее оксиды металлов при высокой температуре восстанавливают различными восстановителями, например



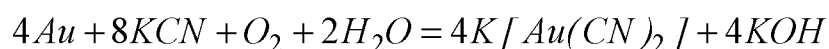
Методом пирометаллургии получают железо, вольфрам, молибден, медь, цинк, хром, никель и многие другие металлы.

2. **Электрометаллургия.** Для выделения металлов используют реакцию электролиза расплавов или растворов солей металлов. Применяют в основном для получения металлов из галогенидных руд. Это метод используют для получения наиболее химически активных металлов, таких как алюминий, натрий, кальций, магний. При этом наряду с металлом образуется свободный галоген. Процесс получения алюминия электролизом расплава Al_2O_3 будет рассмотрен в теме «Алюминий».

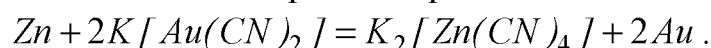
3. **Металлотермия.** Метод основан на вытеснении металлов из их соединений другими металлами. Широко распространены варианты аллотермии и магнийтермии. Например



4. **Гидрометаллургия.** Основана на выделении металлов из растворов их солей более активными металлами. В качестве примера рассмотрим метод Багратиона, который применяют для получения золота и серебра из бедных руд. Вначале руду обрабатывают раствором KCN и через раствор продувают кислород, при этом протекает реакция окисления металла



Затем золото вытесняют порошкообразным цинком



6.12.4. Очистка металлов

Руды всегда являются многокомпонентными объектами. Поэтому получаемые металлы содержат примеси как металлов, так и неметаллов. В связи с этим процесс получения чистых металлов включает в себя и стадию очистки от примесей. При получении электрохимическими и металлотермическими методами образуются достаточно чистые металлы, вполне пригодные для дальнейшего использования без очистки. При пирометаллургическом получении в качестве примесей присутствуют карбиды, силициды, оксиды, а также другие металлы. Рассмотрим основные методы очистки металлов от примесей.

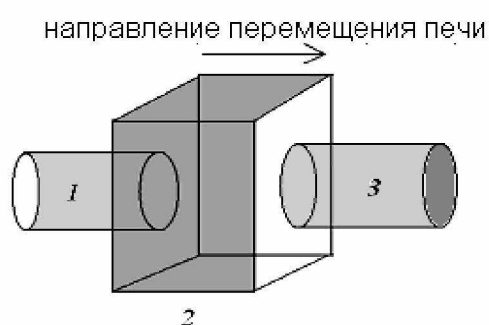


Рис. 42. Печь для зонной плавки металлов: 1 – очищенная часть бруска; 2 – печь, 3 – грязная часть бруска

1. **Зонная плавка.** Брусек металла помещают в специальную печь (рис. 42), внутри которой температура выше температуры плавления металла. Нагревательный элемент печи способен перемещаться вдоль бруска металла. Первоначально печь помещают на начало бруска и расплавляют его.

При этом плавятся и основной металл, и примеси. Затем зону нагрева перемещают медленно вдоль бруска. Зона позади печи охлаждается, и из расплава начинает кристаллизоваться чистый металл. Примеси остаются в расплаве и перемещаются с зоной расплава к концу бруска. После полной кристаллизации бруска зону с примесями отрезают, а зону чистого металла используют. В случае недостаточной очистки процесс повторяют. Зонную плавку применяют для очистки полупроводниковых материалов – Si, Ge. Зонная плавка характеризуется высокой чистотой получаемого металла.

2. **Галогенидный цикл.** Применяется для очистки металлов, образующих летучие галогениды – Ti, V.

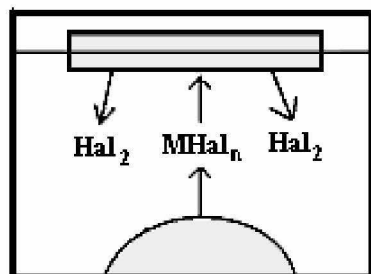


Рис. 43. Принцип работы галогенидного цикла

Сущность метода заключается в следующем (рис. 43). В камеру помещают очищаемый металл и некоторое количество галогена, обычно используют I_2 или Cl_2 . Затем эту камеру нагревают, при этом металлы реагируют с галогеном с образованием летучего галогенида, который при данной температуре испаряется. В камере находится вольфрамовая проволока, которая электрическим током нагревается до темпе-

ратуры 1100 - 1200 °С, что выше температуры разложения галогенида. Поэтому галогенид металла на проволоке будет разлагаться на металл и галоген. Свободный галоген вновь вступает в реакцию с грязным металлом и переносит его на вольфрамовую проволоку.

Помимо галогенидного цикла известен карбонильный цикл, заключающийся в использовании не галогенов, а оксида углерода (II) CO. Преимуществом карбонильного цикла является более низкая температура процесса. Так, карбонилы хрома, железа, никеля, кобальта образуются при температуре до 100 °С, а полностью разлагаются при температурах 300 – 400 °С.

3. *Электрошлаковый переплав*. Этот метод очистки основан на переплавке металлов в специальных печах с добавлением шлаков. Для удаления неметаллов используют основные шлаки. Образующиеся соли нерастворимы в металле и легко отделяются от него. Электрошлаковый переплав – один из наиболее эффективных методов очистки металлов. Этим методом можно получить металл 99,9999 % чистоты.

4. *Вакуумная обработка*. Заключается в выдерживании расплавленного металла в высоком вакууме. При этом удаляются растворенные газы, придающие хрупкость металлу – кислород, азот, водород.

5. *Электрохимическое рафинирование*. Применяется главным образом для очистки меди. Черновую медь помещают в ванну для электролиза и подключают анодом. Катодом является чистая медь. Электролитом является водный раствор CuSO₄ и H₂SO₄. При электролизе в раствор переходят все примеси, которые активнее меди и сама медь. Менее активные примеси оседают на дно ванны и образуют анодный шлам. На катоде протекает восстановление ионов меди, а ионы более активных металлов не восстанавливаются и остаются в растворе. Таким образом, получают медь 99,5 - 99,8 % чистоты. Анодный шлам является ценным источником таких элементов, как сурьма, серебро, мышьяк, золото, платиновые металлы.

6.12.5. Свойства металлов

В рамках курса нет возможности рассмотреть химические свойства всех металлов, провести сравнительный анализ по группам и подгруппам. Поэтому весьма кратко будут рассмотрены свойства важнейших и наиболее распространенных металлов, находящихся применение в машиностроении для получения сплавов, а также в электротехнике.

Характеристику свойств металлов будем давать по следующему плану:

1. Расположение в периодической системе элементов (ПСЭ). Электронное строение.
2. Тип кристаллической решетки.
3. Физические свойства.
4. Способ получения.
5. Химические свойства. Вначале рассматривается взаимодействие с простыми веществами – неметаллами, затем – со сложными веществами: водой, кислотами, основаниями, солями.
6. Применение в промышленности. Использование важнейших соединений металла.
7. Экологические аспекты получения и применения металла и его соединений.

Характеристика свойств магния, кальция и алюминия рассмотрена в п. 6.1; элементов семейства железа – в п. 6.2.

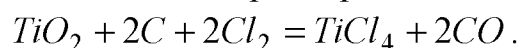
Титан

1. Титан. Химический символ Ti , расположен в IVb подгруппе 4-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 22. Электронная конфигурация ${}_{22}Ti = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Валентными электронами являются 3d и 4s-электроны. Относительная атомная масса 47,9.

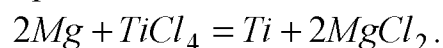
2. В твердом состоянии имеет гексагональную кристаллическую решетку.

3. Титан достаточно легкий, серебристый металл, $\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$. Физические свойства титана сильно зависят от незначительного количества примесей неметаллов – C, O, S, N, Si, P. Содержащий примеси титан хрупок, чистый титан (больше 99,99 %) достаточно пластичен. $T_{пл} = 1670 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 3260 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Титан, содержащийся в рудах, переводят в TiO_2 , который обрабатывают коксом и хлором при 600 – 800 $^\circ\text{C}$.



Далее титан из $TiCl_4$ выделяют металлотермически действием магния при нагревании

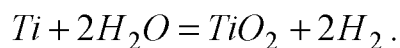


5. Титан достаточно устойчив при комнатной температуре к окислителям, однако при повышенной температуре способен реагировать с ними

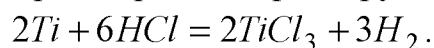


С водородом не взаимодействует, однако H_2 способен растворяться в титане. Полученный раствор обладает непостоянным составом и электрической проводимостью.

При обычных условиях титан с водой не реагирует. При высокой температуре протекает реакция с водяным паром



При нагревании реагирует с соляной кислотой



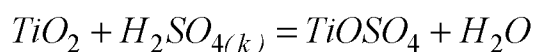
При действии концентрированных серной и азотной кислот пассивируется, но при нагревании реагирует с серной кислотой



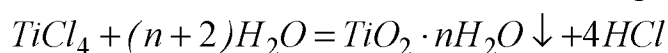
Сульфат титанила – $TiOSO_4$. В водном растворе эта соль распадается по схеме $TiOSO_4 \rightarrow TiO^{2+} + SO_4^{2-}$.

Рассмотрим химические свойства отдельных соединений титана.

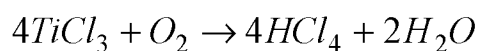
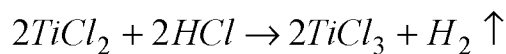
Одно из самых прочных известных соединений TiO_2 имеет атомную кристаллическую решетку, обладает высокой химической инертностью, служит источником для получения чистого титана. Проявляет амфотерные свойства



$TiCl_4$ - жидкость. Водой полностью гидролизуетея по уравнению



Кроме устойчивой степени окисления +4 известны степени окисления +2 и +3. Соединения титана в низших степенях окисления проявляют сильные восстановительные свойства, например



6. Титан из всех металлов обладает самой высокой удельной прочностью. Благодаря этому титановые сплавы широко используют практически во всех отраслях машиностроения. Наряду с алюминием титан является «крылатым» металлом. Титановые сплавы обладают высокой стойкостью к коррозии, могут работать в агрессивных средах и к тому же почти в два раза легче, чем нержавеющая сталь. Новой областью применения титана является изготовление имплантантов органов для человека. Оказалось, что титан обладает биологической совместимостью с человеческими тканями.

Кроме металлического титана широко применяют TiO_2 – компонент белой краски («титановые белила»). В отличие от «свинцовых белил» $PbSO_4$ белила на основе титана не токсичны и обладают более высокой кроющей способностью.

В органическом синтезе $TiCl_4$ используется для получения титанорганических соединений.

7. Малорастворимые соединения титана и сам металл нетоксичны. Для получения металла необходимо применением хлора, CO , раскислителей, поэтому с экологической точки зрения процесс получения и очистки титана не является безопасным. Процесс получения титана также сопряжен с высокими энергозатратами, однако уникальные эксплуатационные характеристики титана обуславливают все более широкое его использование.

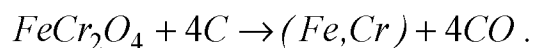
Хром

1. Хром. Химический символ Cr. Расположен в VI группе 4-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 24. Электронная конфигурация ${}_{24}Cr = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Валентными электронами являются 3d и 4s-электроны. Относительная атомная масса 52.

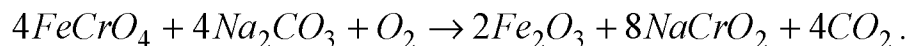
2. В твердом состоянии имеет объемно-центрированную кубическую решетку.

3. Тяжелый металл, $\rho = 7,19 \text{ г/см}^3$. $T_{пл} = 1890 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 2680 \text{ }^\circ\text{C}$. Хром является самым твердым металлом. С небольшими (менее 0,1 %) примесями неметаллов хром очень хрупкий металл, его можно разбить молотком. Чистый хром достаточно пластичен.

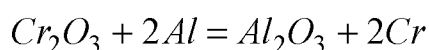
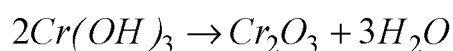
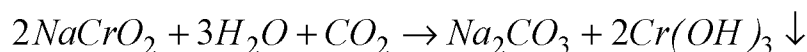
4. Из основной массы хромовой руды хром не выделяют, а получают сплав железа и хрома – феррохром, который далее используют для получения сплавов



Чистый хром получают следующим образом:



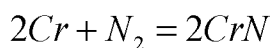
Далее твердый сплав обрабатывают водой, при этом $Fe(OH)_3$ остается в осадке, а $NaCrO_2$ переходит в раствор. Затем осаждают $Cr(OH)_3$, прокаливают его, и оксид нагревают с алюминием



Использовать кокс для получения хрома нельзя, т.к. хром образует ряд прочных карбидов.

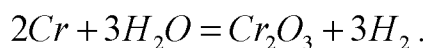
5. В своих соединениях хром способен проявлять степени окисления +2, +3, +4, +6, из них наиболее устойчивы +3 и +6.

Хром является достаточно активным металлом, способен реагировать со многими неметаллами

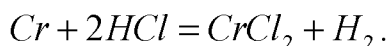


При взаимодействии с углеродом образует ряд карбидов, по твердости приближающихся к корунду, например, CrC .

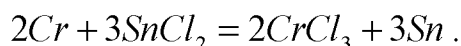
Аналогично алюминию хром покрыт тонкой оксидной пленкой, которая предохраняет его от действия воды. При нагревании реагирует с водяным паром с образованием оксида хрома (III)



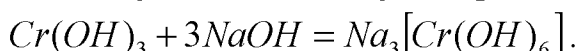
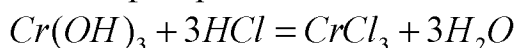
Реагирует с разбавленными кислотами



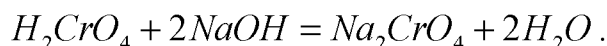
Концентрированной серной и азотной кислотой хром пассивируется. В водных растворах способен вытеснять из растворов солей менее активные металлы



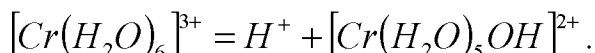
Хром и его соединения в степени окисления +3 проявляют ярко выраженные амфотерные свойства



Соединения хрома в степени окисления +6 проявляют кислотные свойства. Так, гидроксид хрома (VI) H_2CrO_4 – хромовая кислота, реагирует с основаниями и не реагирует с кислотами



В растворах соли хрома (III) подвергаются гидролизу



Поэтому в растворах солей хрома (III) – кислотная среда.

6. Хром является одним из важнейших металлов, применяемых для легирования стали. Добавление хрома к стали повышает ее твердость и жаропрочность. Основная масса получаемого хрома расходуется на легирование стали.

Сплав хрома с никелем – *нихром* – обладает высоким электрическим сопротивлением и применяется для изготовления нитей накаливания, нагре-

вательных элементов. Хром используется в термопарах, например, хромель-алюмелевой. Значение термо-ЭДС зависит от температуры, поэтому термопары служат для измерения высоких температур, где нельзя использовать жидкостные термометры.

Хром используется для декоративно-защитных покрытий металлов. Покрытие из хрома обладает высокой твердостью и износостойкостью.

Широко используются и химические соединения хрома:

– мелкодисперсный Cr_2O_3 в высокоплавком парафине (паста ГОИ) используется для механической полировки металлических изделий;

– оксид хрома (IV) CrO_2 обладает ферромагнитными свойствами, легко перемагничивается, поэтому его используют в аудиокассетах в качестве звукозаписывающего магнитного слоя (хромовые кассеты);

– хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ издавна применяли для дубления кож и обработки материалов перед их покраской;

– соединения, содержащие хром в степени окисления +6, проявляют сильные окислительные свойства, поэтому их широко используют в лабораторной технике. Соли хромовой и двуххромовой кислот применяются для химического оксидирования металлических поверхностей. Раствор $K_2Cr_2O_7$ в концентрированной серной кислоте («хромпик») используется в лабораторной технике для мытья посуды от органических загрязнений.

7. Все растворимые соединения хрома являются токсичными веществами, особенно содержащие хром (VI).

Молибден, вольфрам

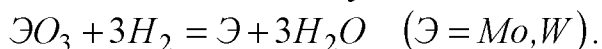
1. Молибден. Химический символ Mo. Расположен в VIb группе 5-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 42. Электронная конфигурация $_{42}Mo = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4p^6 4d^5 4f^0 5s^1$. Относительная атомная масса 96.

Вольфрам. Химический символ W. Расположен в VIb группе 6-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 74. Электронная конфигурация $_{74}W = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^4 6s^2$. Относительная атомная масса 183,8.

2. В твердом состоянии Mo и W имеют объемно-центрированную кубическую решетку.

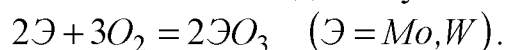
3. Молибден и вольфрам являются тяжелыми металлами. Для молибдена $\rho = 10,2 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 2617 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{к} = 4612 \text{ }^\circ\text{C}$. Для вольфрама $\rho = 19,3 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 3410 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{к} = 5660 \text{ }^\circ\text{C}$. Вольфрам – самый тугоплавкий металл.

4. Основным способом получения Mo и W является пирометаллургия. Минералы W и Mo подвергают обжигу, переводя их в оксиды WO_3 и MoO_3 . Чистые металлы получают из оксидов восстановлением водородом

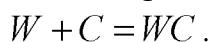


5. Эти металлы при низкой температуре проявляют низкую химическую активность. Возможны степени окисления +2, +3, +5, +6, причем наиболее устойчивой степенью окисления является +6. Низкие степени окисления стабилизируются за счет образования химических связей М-М, поэтому валентность не совпадает со степенью окисления. В степени окисления +6 Mo и W проявляют кислотные свойства и входят в состав анионов кислот, например, Na_2WO_4 – вольфрамат натрия.

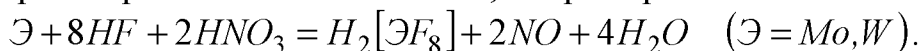
При низкой температуре Mo и W достаточно инертны, но при высокой они активно взаимодействуют с галогенами и кислородом



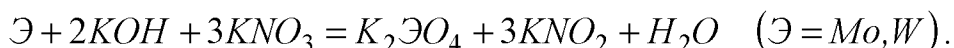
При взаимодействии с углеродом и азотом образуют ковалентные карбиды и нитриды, обладающие высокой твердостью



Молибден и вольфрам не реагируют с обычными кислотами, но способны растворяться в смесях кислот, например



При сплавлении со щелочами и окислителями легко образуются соли кислот



Используя эти реакции, молибден и вольфрам можно перевести в раствор.

6. Основное применение находят металлы, а не их соединения. Областью использования является легирование стали (с целью повышения ее жаростойкости). На это расходуется более 90 % производимого вольфрама и молибдена. Помимо повышенной жаростойкости молибденовые стали обладают уникальной способностью сохранять эксплуатационные характеристики при низких температурах (до -150°C).

Карбиды и нитриды Mo и W обладают очень высокой твердостью, поэтому они используются для производства металлообрабатывающих инструментов. Сплав, содержащий 90 % WC и 10 % Co – *победит* – используется для изготовления наконечников для сверл. Из сплавов Mo и W изготавливают также высокотвердые резцы для металлорежущих станков. Скорость резания металла такими резцами может составить несколько сотен метров в час.

Вследствие своей тугоплавкости Мо и W используют для изготовления элементов ламп накаливания. Из вольфрама изготавливается спираль, а из молибдена – держатели нити. Поскольку при высокой температуре и вольфрам, и молибден легко окисляются, образуя летучие оксиды WO_3 и MoO_3 , то из ламп откачивают воздух, заполняя их галогеном или инертным газом (аргоном). Это значительно увеличивает срок службы лампы.

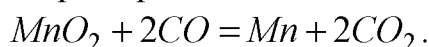
Марганец

1. Марганец. Химический символ Mn. Расположен в VIIIb группе 4-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 25. Электронная конфигурация ${}_{25}Mn = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Относительная атомная масса 55.

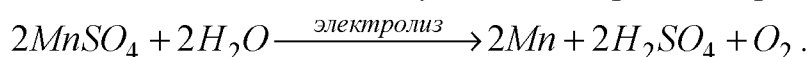
2. Низкотемпературная модификация имеет очень сложную кристаллическую решетку, состоящую из 56 атомов.

3. Блестящий металл, $\rho = 7,43 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 1244 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_k = 2061 \text{ }^\circ\text{C}$. Чистый металл достаточно ковкий и пластичный.

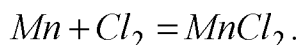
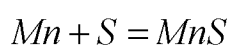
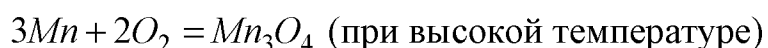
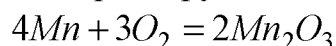
4. Основной способ получения - пирометаллургический. Минералами марганца являются *пиролузит* MnO_2 , *родохрозит* $MnCO_3$. Получают его, восстанавливая MnO_2 или Mn_3O_4 углем или CO при высокой температуре, например



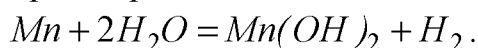
Особо чистый металл получают электролизом раствора $MnSO_4$



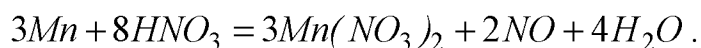
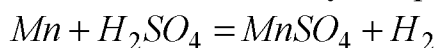
5. Марганец проявляет достаточно высокую химическую активность. Энергично реагирует со многими неметаллами



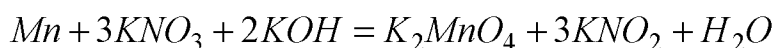
При обычных условиях Mn не реагирует с водой, но порошок марганца при нагревании взаимодействует с водой с образованием гидроксида



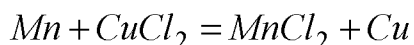
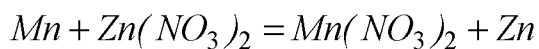
Легко взаимодействует с разбавленными кислотами



Со щелочами реагирует только при нагревании в присутствии сильных окислителей



Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = -1,25 \text{ В}$, поэтому Mn способен вытеснять многие, даже достаточно активные металлы из растворов из солей, например



6. В технике и промышленности широко используются как свободный металл, так и его соединения.

Применение металла. Марганец является одним из важнейших компонентов сплавов железа. Марганцевые стали обладают повышенной прочностью и твердостью одновременно, что встречается очень редко. Марганцевые стали обладают также высокой ударпрочностью и низкой шумностью, поэтому их используют для изготовления рельсов. Недостатком сплавов из марганца и железа является их низкая устойчивость коррозии. Марганец входит в состав дюралюминия.

Применение соединений. Помимо самого металла достаточно распространены и его соединения.

Пирролюзит MnO_2 является сильным окислителем, его используют в лабораторной практике. Является основной рудой марганца. Пирролюзит – катализатор некоторых процессов, а также используется в химических источниках тока (см. элемент Ле Кланше).

Перманганат калия $KMnO_4$ – «марганцовка» – является одним из сильнейших окислителей. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$ равен +1,51 В. Широко используется в лабораторной практике и для химического анализа некоторых металлов, применяется и как дезинфицирующее средство.

7. Марганец необходим для нормальной жизнедеятельности организма, но в высоких концентрациях токсичен. Особо токсичны соединения марганца (VI) и (VII).

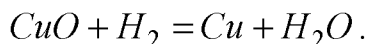
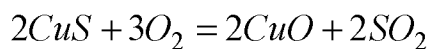
Медь

1. Химический символ Cu. Порядковый номер 29. Расположена в Ib группе 4-м периоде ПСЭ. Электронная конфигурация ${}_{29}Cu = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Относительная атомная масса 63,54.

2. В твердом состоянии имеет кубическую гранцентрированную решетку.

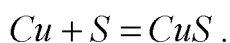
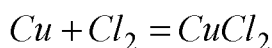
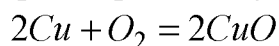
3. Блестящий металл с красным отливом. Обладает высокой пластичностью и электропроводностью, $\rho = 8,96 \text{ з/см}^3$, $T_{пл} = 1083 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{к} = 2570 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. Основным методом получения является пирометаллургический. Основные минералы меди – сульфиды. Поэтому процесс получения меди состоит из обжига и последующего восстановления оксида меди



Медные руды являются полиметаллическими, поэтому получаемая таким образом медь содержит примеси As, Sb, Zn, Ni, Au, Ag, Bi, Hg, Cd и других элементов. Для очистки меди используют электрохимическое рафинирование.

Медь является малоактивным металлом. Порошок меди реагирует с галогенами и серой, медленно – с кислородом. При повышении температуры скорость реакции увеличивается



Медь в своих соединениях проявляет степень окисления +1 и +2. При обычных условиях более устойчива +2, при высокой температуре +1.

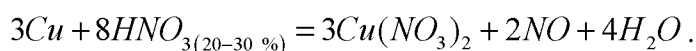
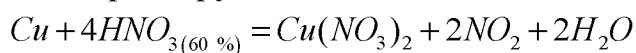
Поскольку стандартный окислительно-восстановительный потенциал меди $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 B$, то медь не реагирует с разбавленными кислотами-неокислителями с выделением водорода



При нагревании медь может реагировать с концентрированной серной кислотой

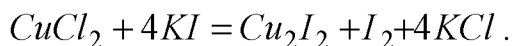


Легко реагирует с азотной кислотой



Со щелочами медь не реагирует.

Соединения меди (II) являются достаточно сильными окислителями



6. Медь – один из первых металлов, которые начало использовать человечество. Из-за своей мягкости чистая медь мало используется. Гораздо шире применяются различные сплавы меди.

Бронза – сплав меди с оловом. Бронза обладает более высокой твердостью по сравнению с чистой медью и оловом. Из бронзы изготавливают различные изделия, украшения. Бронза с добавкой 2 – 3 % бериллия обла-

дает очень высокой устойчивостью к циклическим нагрузкам. Она используется для изготовления пружин стрелкового оружия.

Латунь – сплав меди с цинком, она также используется для изготовления различных изделий, например, теплообменников.

Благодаря высокой электропроводности медь применяется в электротехнике для изготовления проводников, электродов.

Сплав меди, никеля и серебра – **мельхиор** – используют для изготовления посуды. Из сплава меди с никелем чеканят монеты.

Из соединений меди наибольшее применение находят медный купорос $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и малахит – $(CuOH)_2CO_3$. Медный купорос является одним из компонентов «бордосской жидкости» и применяется как средство для борьбы с вредителями растений. Малахит – ценный поделочный камень.

Медьсодержащие соли используют для изготовления цветных стекол. Добавка соединений меди придает ярко-синюю окраску.

7. Медь – очень токсичный металл. Обладает свойством накапливаться в организме. Особо опасны растворимые соли меди – $CuSO_4$, $CuCl_2$, $Cu(NO_3)_2$. Загрязнение медью рек и озер осуществляется главным образом предприятиями, на которых используют гальванические ванны и медьсодержащие элементы.

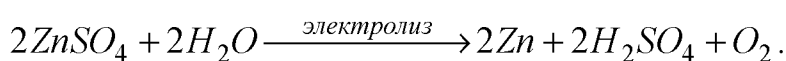
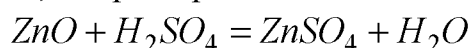
Цинк

1. Цинк. Химический символ Zn. Расположен в IIa группе 4-м периоде ПСЭ. Порядковый номер 30. Электронная конфигурация ${}_{30}Zn = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Относительная атомная масса 65,37.

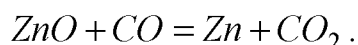
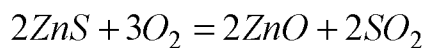
2. В твердом состоянии имеет гексагональную решетку.

3. Цинк – блестящий серебристо-белый металл, $\rho = 7,13 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 420 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{к} = 960 \text{ }^\circ\text{C}$. Обладает достаточно высокой электро- и теплопроводностью.

4. Основными минералами цинка являются ZnS – *сфалерит* или *вюрцит*, *ванимнит* Zn_2SiO_4 . Основной способ получения – гидрометаллургический или пирометаллургический. Вначале цинксодержащие минералы обрабатывают H_2SO_4 , а затем из $ZnSO_4$ чистый металл получают электролитически, например



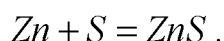
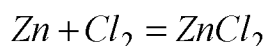
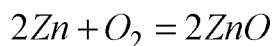
При пирометаллургическом получении сульфид подвергается обжигу, а остаток восстанавливают оксидом углерода (II)



Получение высокочистого цинка проводят путем вакуумной перегонки или электрошлаковым переплавом с флюсами.

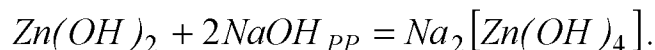
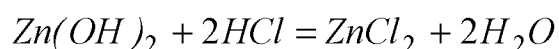
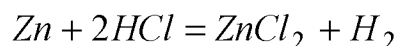
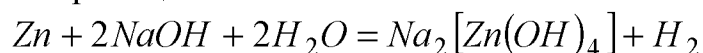
5. Цинк – достаточно активный металл. Во всех соединениях цинк находится в степени окисления +2.

Активно реагирует со многими неметаллами



При обычных условиях с водой не реагирует.

Как свободный металл, так и его оксид и гидроксид проявляют ярко выраженные амфотерные свойства с преобладанием основных. И металл, и его соединения способны легко растворяться и в разбавленных кислотах, и в растворах щелочей.



Благодаря высокой химической активности цинк применяется для вытеснения менее активных металлов из растворов их солей, например, золота или серебра из цианидных комплексов по методу Багратиона, рассмотренному ранее.

6. Металлический цинк находит широкое применение. Важной областью его применения является получение сплавов с медью – *латуней*. Большое количество цинка расходуется для защиты железа от коррозии.

Применение цинка для изготовления «сухих» гальванических элементов описано ранее (см. элемент Ле Кланше).

Соединения цинка находят меньшее применение. Отметим использование мелкого порошка ZnO в качестве краски – цинковые белила. В качестве одного из компонентов для приготовления люминофоров – составов, светящихся в темноте, применяют ZnS .

7. Соединения цинка токсичны, хотя в небольших количествах он содержится в организме и выполняет важную биологическую функцию. По причине токсичности соединений металла оцинкованная посуда не должна применяться для приготовления пищи.

6.13. Общая характеристика металлов

(для специальностей радиотехнического направления)

Металлы составляют 75 % от всех известных элементов, что обуславливает их огромное значение для химии и промышленности. Они занимают левую часть периодической системы элементов (элементы I и II групп, d- и f-элементы).

Характерными признаками металлов являются высокая электропроводимость и теплопроводность, пластичность, металлический блеск, т.е. общие физические свойства.

Характерными химическими свойствами являются восстановительные свойства металлов, т.е. способность отдавать электроны окислителям.

Основная причина особенностей физических свойств металлов – их особая кристаллическая структура, в которой электроны децентрализованы, т.е. не закреплены за соответствующими ионами.

Классифицировать металлы принято по их физическим свойствам:

1. *Легкие*, плотность которых ниже 5 г/см^3 (*Li* – 0,534; *Na* – 0,97, *K* – 0,85 и др.), и *тяжелые* – выше 5 г/см^3 (*Cu* – 0,9; *Ag* – 10,5; *Au* – 22; *Hg* – 13,5).

2. *Тугоплавкие* с $T_{пл} > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (*Cr* – 1890; *Mo* – 2620; *W* – 3380) и *легкоплавкие* с $T_{пл} < 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (*Ga* – 29,8; *Hg* – 39).

3. *Черные* (*Fe* и его сплавы, а также *Cr* и *Mn*), *цветные* (*Cu* и его сплавы).

4. *Редкие* (мало распространены в природе).

5. *Рассеянные* (их много в природе, но концентрация в рудах очень мала, что затрудняет извлечение).

Физические свойства. Металлы в обычных условиях – твердые вещества (кроме ртути). При нагревании они плавятся, а при еще более высокой температуре превращаются в пар. При кристаллизации у некоторых металлов могут быть так называемые полиморфные формы (белое и серое олово, температура перехода $18 \text{ }^\circ\text{C}$) α , γ , δ -железо). Каждая форма существует в определенном интервале температур и обладает определенными свойствами (белое олово – металл, серое – порошок).

Электрические свойства. Металлы являются проводниками первого рода, что, как уже указывалось, связано с наличием в их кристаллической решетке свободных электронов (электронный газ). Их электропроводность отличается от электропроводности электролитов, у которых в растворах перенос заряда осуществляется ионами.

Электропроводность электролитов с ростом температуры увеличивается (т.к. увеличивается подвижность ионов), а электропроводность металлов – уменьшается (из-за увеличения колебания ионов в узлах кристаллической решетки). Наоборот, с уменьшением температуры по этой же причине электропроводность металлов увеличивается (явление «сверхпроводимости» при температурах, близких к абсолютному нулю).

Наиболее высокой электропроводимостью обладают *Ag* и *Cu*.

Способность металлов испускать электроны под действием света носит название фотоэффекта, что связано со слабой связью электронов с атомом. Легче всего этот эффект проявляется у щелочных металлов, которые могут испускать электроны даже под действием видимого света.

Металлы непрозрачны, что опять-таки связано с наличием свободных электронов, которые гасят световые колебания. Почти все металлы полностью отражают свет (лучше всего *Ag* и *Pd*).

Теплопроводность. Высокая теплопроводность металлов также связана с наличием свободных электронов, которые, сталкиваясь с ионами, обмениваются с ними энергией.

Механические свойства. Большинство металлов в той или иной мере пластичны, что позволяет их обрабатывать. Их можно резать, ковать, прокатывать, волочить и т.д.

Наиболее пластичным является золото. Из него получают пластинки настолько тонкие, что они становятся прозрачными.

По значениям максимальной валентности, формам и свойствам главных соединений металлы подразделяются на группы, соответствующие группам периодической системы. Элементы, составляющие IA группу периодической системы, называются щелочными металлами; элементы, составляющие IIA группу (кроме бериллия) – щелочно-земельными металлами. В остальных группах название дается по первому элементу – группа меди, цинка, скандия, титана, ванадия, хрома, железа, кобальта, никеля.

Кристаллические решетки металлов могут быть различных типов. Однако для большинства металлов характерны три типа решеток: гранцентрированная кубическая (*Al, Ca, Fe, Ni, Cu, Ag, Au* и др.), гексагональная (*Be, Mg, Cd, Ti, Co, Zn* и др.), объемно-центрированная кубическая (*Li, Na, K, V, Cr, Fe, Pb, W* и др.).

В первых двух решетках каждый атом окружен двенадцатью атомами, расположенными на одинаковом расстоянии, и в этих решетках упаковка частиц максимально плотная и составляет 74 % объема.

Третий тип решетки является более рыхлым, т.к. каждый атом имеет только восемь ближайших соседей и шесть более отдаленных.

Из 52 металлов с известными структурами 32 кристаллизуются (при низкой температуре) по первым двум типам, т.е. в виде плотной кубической или гексагональной решетки. Следовательно, эти решетки наиболее благоприятны, и их образование можно объяснить природой металлической связи. Только немногие металлы кристаллизуются в особых решетках.

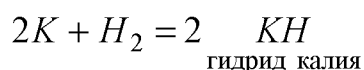
Многие вещества, близкие по химической природе, хотя и различные по составу, имеют одинаковую или весьма близкую кристаллическую форму. Это явление получило название *изоморфизма*. Изоморфные вещества способны совместно кристаллизоваться, образуя смешанные кристаллы или твердые растворы, содержащие частицы (атомы, молекулы, ионы) обоих веществ. Условием образования твердых растворов металлов являются близкие размеры входящих в них ионов, которые обладают свойством замещать друг друга в кристаллах. Например, твердые растворы с неограниченной растворимостью образуют золото с серебром, медь с золотом, медь с никелем, но не медь с серебром.

Химическое поведение металлов определяется строением их атомов. За меру химической активности свободного металла принимается его способность переходить в состояние положительного иона Me^{n+} , отдавая свои валентные электроны, т.е. металлы всегда являются восстановителями. Восстановительная способность металлов проявляется при их взаимодействии с элементарными окислителями (водородом, кислородом, серой, фосфором, азотом, углеродом и др.), кислотами, водой, растворами щелочей, сухими солями и при взаимодействии друг с другом.

В главных подгруппах периодической системы элементов по направлению сверху вниз в связи с возрастанием радиуса атомов усиливаются восстановительные свойства металлов.

Атомы элементов одного и того же периода имеют одинаковое количество электронных слоев. Однако ввиду возрастания заряда ядра от элемента к элементу слева направо электроны все сильнее притягиваются к ядру и радиусы атомов уменьшаются, следовательно, ослабляется восстановительная способность металлов.

При взаимодействии металлов с элементарными окислителями атомы последних восстанавливаются, образуя отрицательные элементарные ионы. Окисление металлов водородом характерно только для щелочных и щелочно-земельных (кроме *Be*) металлов, например



Гидриды этих металлов представляют собой солеобразные соединения с ионной структурой (содержат ион H^-).

Окисление металлов другими элементарными окислителями определяется не только активностью металла, но и активностью самого окислителя. В идеальных условиях процесс должен идти самопроизвольно, но в реальных – осложняется рядом причин, и реакция с различными окислителями идет с неодинаковой скоростью. Так, легче всего металлы окисляются галогенами, труднее – кислородом, еще труднее – азотом, серой, углеродом, бором.

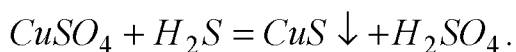
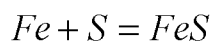
Галогениды металлов получают взаимодействием галогенов с простыми веществами, галогеноводородных кислот – с металлами, оксидами и гидроксидами металлов, сульфидами и др.

Общая формула галогенидов $MeHal_n$, где n – степень окисления Me . С уменьшением разности электроотрицательности между Me и галогеном связь в соединениях изменяется от ионной (у галогенидов щелочных металлов) к ионно-ковалентной (у переходных металлов).

Галогениды металлов широко применяются в технике, например, для получения хлора и щелочи ($NaCl$), веществ высокой чистоты (полупроводники), в фотографии.

Сульфиды – соединения серы с металлами являются кристаллическими веществами с ионными, ионно-ковалентными и ковалентно-металлическими связями. По мере уменьшения разности электроотрицательности серы и металла снижается доля ионности связи. У сульфидов некоторых d-элементов, например, SnS_2 , проявляются полупроводниковые свойства.

Сульфиды получают взаимодействием серы с металлами, действием сероводорода на растворимые в воде соли металлов, например



Природные сульфиды составляют основу руд цветных и редких металлов и широко используются в металлургии.

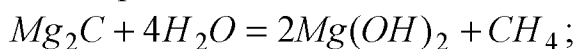
Нитриды – соединения азота с металлами (Me_3N) получают непосредственным взаимодействием металла с азотом или аммиаком. Этот процесс называют диазотированием. Нитриды неметаллов – вещества с ковалентной связью, они являются диэлектриками или полупроводниками. Нитриды щелочных и щелочно-земельных металлов – солеобразные вещества, реагирующие с кислотами и подвергающиеся гидролизу



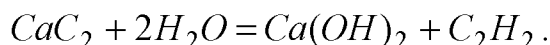
Нитриды переходных металлов IV – V групп – металлоподобные. Химически устойчивые соединения, по твердости не уступают алмазу, электропроводны, химически инертны, служат в качестве конструкционных материалов. Нитриды ванадия, ниобия, тантала тугоплавки, используются в ракетной и ядерной технике.

Нитриды широко применяются в технике как абразивы, огнеупоры (AlN , Si_3N_4), сверхпроводники (NbN), диэлектрики (AlN), а также входят в состав антикоррозионных и термостойких покрытий.

Карбиды – это соединения углерода с металлами. Карбиды щелочных и щелочно-земельных металлов представляют собой солеподобные соединения с ионным типом связи между углеродом и элементом. При этом различают: перкарбиды ($-C=C-$); нормальные карбиды ($>C<$); субкарбиды, в которых атомы металла могут быть связаны не только с углеродом, но и друг с другом, например, Fe_3C . В соответствии с продуктами гидролиза карбиды делят на *метаниды*



ацетилениды



Карбиды d-элементов IV – VII групп и группы железа относятся к металлоподобным соединениям, у которых в узлах кристаллических решеток находятся ионы металла, а в пустотах решеток – атомы углерода. Это соединения переменного состава, обладают электрической проводимостью, высокими твердостью и температурой плавления.

Карбиды обычно получают непосредственным взаимодействием металла с углеродом или действием углерода на оксид металла при высокой температуре в инертных или восстановительных средах.

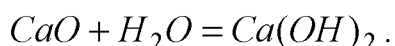
Применяются карбиды в качестве абразивных материалов (B_4C), огнеупоров (B_4C , TaC), полупроводниковых материалов (B_4C), поглотителей нейтронов в ядерных реакторах (B_4C), металлокерамических твердых сплавов (W_2C , TiC , TaC), легирующих добавок при получении жаропрочной стали.

Бориды образуются при высоких температурах в атмосфере аргона. Соединения имеют переменный состав, в их молекулах переплетаются металлургические и ковалентные связи. Образование боридов характерно для тяжелых d-элементов. Возникающая межатомная связь обуславливает высокие температуры плавления, исключительную твердость, химическую стойкость, жаропрочность. Бориды хрома, циркония, титана, ниобия, тантала применяют для изготовления деталей реактивных двигателей, лопаток

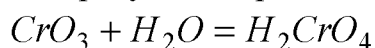
газовых турбин. Бориды церия и лантана характеризуются высокой электропроводностью, малой работой выхода электрона и используются в качестве материала для катодов электронных трубок.

Среди простых соединений металлов важнейшими являются *оксиды*. На свойствах оксидов в значительной мере сказывается характер металлов. Состав оксидов металлов выражается общей формулой $MeO_{n/2}$, где n – окислительное число металла. Оксиды активных металлов характеризуются основными свойствами. По мере уменьшения активности металлов свойства их оксидов изменяются от типично основных через амфотерные к кислотным.

Связи в молекулах основных оксидов ионные или сильно полярные, что обуславливает прочность их кристаллических решеток, твердость, тугоплавкость и способность быть донорами оксид-ионов (Na_2O , CaO). Эта способность выражается в том, что оксиды наиболее активных металлов при взаимодействии с водой образуют гидроксиды – типичные основания

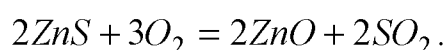
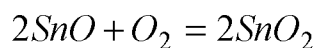


Высшие оксиды малоактивных металлов, например, CrO_3 , Mn_2O_7 , обладающие кислотными свойствами, характеризуются наличием ковалентных связей в молекуле, что обуславливает непрочность их кристаллических решеток и способность быть акцепторами оксид-ионов. Эти оксиды с водой образуют гидроксиды, являющиеся кислотами

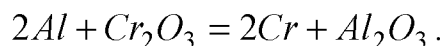


Изменение состава и характера оксидов металлов можно проследить на примере высших оксидов элементов четвертого периода K_2O , CaO , Sc_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 . Здесь наблюдается постепенный переход от типично основных оксидов K и Ca к кислотным оксидам Cr и Mn . Соответственно возрастает окислительное число металлов, образующих оксиды. Такое же соответствие наблюдается и в изменении свойств оксидов одного и того же металла разной степени окисления. Так, например, в ряду MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_5 , MnO_3 , Mn_2O_7 наблюдается постепенный переход от основного оксида к кислотному.

Оксиды металлов образуются непосредственно при окислении кислородом соответствующих металлов. Образование высших оксидов происходит также при окислении кислородом низших оксидов, сульфидов и других соединений



Оксиды металлов могут быть получены и при окислении металла оксидами других элементов. На подобных реакциях основана *металлотермия*. Примером металлотермического процесса является реакция восстановления хрома алюминием



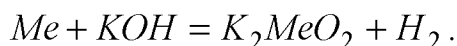
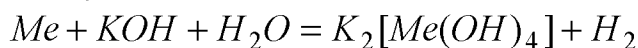
Кроме того, оксиды можно получать обезвоживанием соответствующих гидроксидов, нагреванием или термическим разложением карбонатов, нитратов, сульфатов и других солей летучих кислородных кислот.

Оксиды металлов часто служат металлургическим сырьем. В технике имеют значение образующиеся при соприкосновении металлов с кислородом оксиды в виде оксидных пленок. Во многих случаях, если оксидная пленка покрывает металл достаточно прочным и устойчивым слоем, она предохраняет его от дальнейшего окисления и определяет, таким образом, его химическую устойчивость. Если оксидная пленка не растворяется в воде, кислотах и других средах, то она делает металл коррозионно-устойчивым, или, как говорят, пассивирует металл.

Взаимодействие металлов с водой зависит от их расположения в периодической таблице. Металлы s-семейства, кроме *Be*, вступают в реакцию с водой при комнатной температуре, образуя щелочи и вытесняя водород из воды.

Металлы p-, f-, d-семейства IV периода (кроме *Cu, Be*) взаимодействуют с водой только при нагревании, образуя нерастворимые гидроксиды или оксиды и вытесняя водород из воды. Металлы d-семейства V, VI периодов (кроме *Cd*) с водой не взаимодействуют.

Окисление металлов растворами щелочей протекает более энергично, чем водой. Это взаимодействие характерно для амфотерных металлов и металлов, обладающих высокими степенями окисления. При этом образуются либо анионные гидроксокомплексы, либо растворимые соли кислот, соответствующие высшим степеням окисления данного металла, например

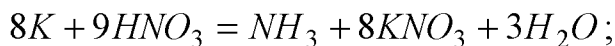
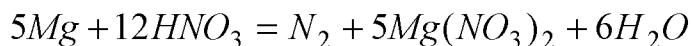
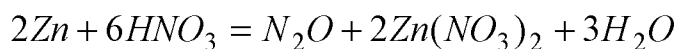


Взаимодействие металлов с кислотами протекает различно в зависимости от активности металла и окислительных свойств кислоты:

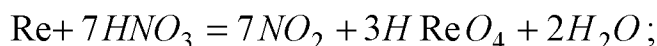
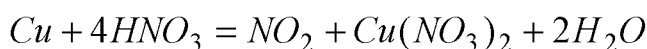
а) разбавленные H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2CO_3 , HF переводят металлы в катион Me^{n+} , сами восстанавливаясь до водорода.

Такая схема характерна для кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств и у которых энергия сродства к электрону равна энергии ионизации водорода;

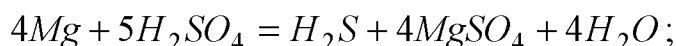
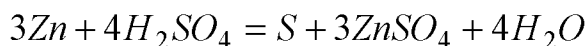
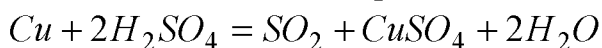
б) разбавленная HNO_3 переводит металл в катионное состояние Me^{n+} , сама восстанавливаясь до различных степеней окисления по азоту в зависимости от активности металла:



в) концентрированная HNO_3 переводит металлы в катионное состояние Me^{n+} , если он образует устойчивое соединение в низшей степени окисления, или в анионное состояние при устойчивых соединениях высшей степени окисления металла



г) концентрированная H_2SO_4 окисляет все металлы до катионов, но продукты восстановления определяются активностью металла



д) смеси концентрированных кислот ($HNO_3 + HCl$, $HNO_3 + HF$) переводят металл в анионное состояние



Таким образом, причина общности как физических, так и химических свойств металлов лежит в общности строения их атомов и природы кристаллических решеток металлов.

6.14. Химия полупроводников

Полупроводники отличаются от других классов твердых тел целым рядом специфических особенностей, главнейшими из которых являются:

1. Положительный температурный коэффициент электропроводности.
2. Удельная проводимость полупроводников меньше, чем у металлов, но больше, чем у изоляторов.
3. Концентрация носителей тока у чистых полупроводников меньше, чем у металлов, и она исключительно сильно зависит от температуры.
4. Большие значения термо-ЭДС по сравнению с металлами.
5. Высокая чувствительность к свету и ионизирующим излучениям.

6. Способность резко изменять свойства под влиянием ничтожных количеств примесей.

7. Эффект выпрямления тока или в общем случае неомическое поведение на контактах.

К полупроводниковым материалам относят большую группу веществ, удельное сопротивление которых составляет от 10^{-3} до 10^{15} Ом·см. Полупроводниковые свойства проявляют вещества с полностью заполненной электронами валентной зоной и шириной запрещенной зоны не более 3 эВ (~ 290 кДж/моль).

Полупроводники проводят электрический ток тогда, когда часть электронов из валентной зоны приобретает достаточную энергию, чтобы преодолеть запрещенную зону и перейти в зону проводимости. Электрический ток при этом переносится как электронами в зоне проводимости, так и положительными зарядами – «дырками» – в валентной зоне.

У полупроводников при комнатной температуре концентрация носителей тока на несколько порядков ниже, чем у металлов. Полупроводники, в которых электрический ток переносится эквивалентным количеством электронов и «дырок», называют «собственными» полупроводниками.

С ростом температуры электрическая проводимость полупроводников в отличие от металлов резко возрастает за счет увеличения концентрации носителей тока. При повышении температуры возрастание числа электронов, перешедших в зону проводимости, подчиняется экспоненциальному закону, аналогичному уравнению Аррениуса для скорости химической реакции

$$n = Ae^{-(\Delta E / 2kT)},$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔE – ширина запрещенной зоны; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура.

Полупроводниковые материалы условно подразделяются на простые вещества (элементные полупроводники) и химические соединения (сложные полупроводники). В настоящее время известны кристаллические модификации 13 химических элементов, обладающие полупроводниковыми свойствами. Все они находятся в главных подгруппах III – VII групп периодической системы элементов Менделеева:

III группа: бор (A^{III} A^{III});

IV группа: углерод, кремний, германий, олово (A^{IV} A^{IV});

V группа: фосфор, мышьяк, сурьма, висмут (A^{V} A^{V});

VI группа: сера, селен, теллур (A^{VI} A^{VI});

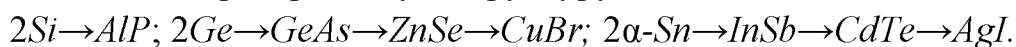
VII группа: иод (A^{VII} A^{VII}).

Общим свойством всех указанных материалов является ковалентный или близкий к ковалентному характер связей, реализуемых в их кристаллах. Ширина запрещенной зоны зависит от энергии этих связей и структурных особенностей кристаллической решетки полупроводника. У полупроводников с узкой запрещенной зоной (например, серое олово, черный фосфор, теллур) заметный перенос электронов в зону проводимости возникает уже за счет энергии излучения, в то время как для полупроводниковых модификаций бора и кремния требуется довольно мощный тепловой или электрический импульс, а для алмаза – даже облучение потоками микрочастиц большой энергии или γ -облучение. Лишь некоторые из полиморфных форм кристаллов обладают полупроводниковыми свойствами. Так, полупроводниковый эффект наблюдается лишь у одной из трех полиморфных форм кристаллических фосфора и мышьяка и лишь у двух из четырех кристаллических модификаций углерода.

Структура элементных полупроводников подчиняется так называемому «правилу октета», согласно которому каждый атом имеет ($8 - N_0$) ближайших соседей, где N_0 – номер группы периодической системы, в которой находится данный химический элемент. Например, координационные числа в полупроводниковых модификациях углерода, кремния, германия, олова равны четырем ($8 - IV$), в кристаллах фосфора, мышьяка, сурьмы – трем ($8 - V$), а в полупроводниковых сере, селене, теллуре – двум ($8 - VI$).

Широкое применение полупроводников привело к созданию новых сложных полупроводниковых систем на основе химических соединений. Среди сложных полупроводниковых фаз первое место занимают двойные полупроводниковые системы.

Поиск таких соединений базировался, в первую очередь, на аналогии их структуры со структурой элементных полупроводников. Так, согласно правилу октета следует ожидать, что полупроводниковыми свойствами будут обладать не только простые вещества типа $A^{IV}A^{IV}$, но и сложные соединения типа $A^{IV}B^{IV}$, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ и A^IB^{VII} , в кристаллической решетке которых на каждый атом приходится такое же число электронов, как и в кристаллах простых веществ элементов IV группы. Действительно, полупроводниковыми свойствами обладают кристаллы следующих соединений, которые имеют тетраэдрическую структуру:



Полупроводниковые свойства проявляют также изоэлектронные соединения типа $AlSb$, $GaSb$, GaP , InP , $InAs$, $ZnTe$ и т.п.

Химические соединения с полупроводниковыми свойствами могут образовываться и при других сочетаниях элементов, например, $A^{II}B^V$ ($ZnSb$), $A^{IV}B^V$ (GeP), $A_2^{III}B_3^{VI}$ (Ga_2S_3) и т.п.

В последнее время широкое распространение получили полупроводниковые материалы на основе оксидов (Cu_2O , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO), сульфидов (PbS , CdS , ZnS , Bi_2S_3), селенидов и теллуридов ($CdSe$, $PbSe$, $HgSe$, $CdTe$, Bi_2Te_3). Большую роль в некоторых областях современной техники играют и более сложные полупроводники, например, твердые растворы $CdTe - HgTe$, $PbTe - SnTe$. Развитие химии полупроводниковых материалов позволило расширить представление о полупроводниковом состоянии вещества. Многие аморфные материалы и даже некоторые жидкости обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. К ним можно отнести, например, стеклообразные сплавы As_2S_3 , As_2Se , аморфные модификации и расплавы селена и теллура, расплавы соединений германия с мышьяком, селеном, теллуром и др.

При рассмотрении структурных особенностей кристаллических решеток полупроводников можно выделить три типа структур: структурный тип алмаза, сфалерита и вюрцита.

Кристаллы с алмазной решеткой построены из атомов, в узлах которой находятся атомы. Эта решетка характерна для некоторых элементарных веществ (алмаз) и сложных близких по своей природе (SiC).

Углерод четырехвалентен, его валентности направлены в пространстве так, что образуют между собой углы $109^\circ 28'$. Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершины которого заняты четырьмя другими атомами углерода. Эта тетраэдрическая структура сохраняется по всему кристаллу.

Решетки такого же типа, как и алмаз (алмазные решетки), имеют и другие элементы IV группы периодической системы: кремний, германий, олово (серая модификация), а также некоторые бинарные соединения, например, сульфид $Zn(ZnS)$ (цинковая обманка, сфалерит). Цинковая обманка (ее решетка) во всем соответствует решетке алмаза, но атомы Zn чередуются с атомами S , причем каждый атом Zn окружен тетраэдрически четырьмя атомами S и наоборот. Замечено, что у соединений с решеткой алмаза сумма валентных электронов двух элементов равна 8. Например, в ZnS и CdS (2+6), в $AsSb$ (3+5), в $CuBr$ (1+7).

Решетку, несколько отличающуюся от решетки цинковой обманки, но в которой атомы расположены тоже в тетраэдрической схеме, имеет вюрцит ZnS – другая кристаллическая модификация сульфида Zn . Решетка

вюрцита встречается в CdS и HgS , ZnO , SiC (карбид кремния), AlN (нитрид алюминия).

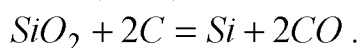
Различие между решетками цинковой обманки и вюрцита состоит в расположении слоев атомов. В решетке цинковой обманки атомы серы имеют плотную кубическую упаковку, атомы Zn , обладающие меньшим объемом, расположены в октаэдрических пустотах этой решетки, занимая половину пустот. В решетке вюрцита плотная гексагональная упаковка атомов.

Принадлежность кристалла к той или иной системе определяется величиной и расположением координатных осей, мысленно проводимых внутри кристалла. В кристаллах, относящихся к кубической системе, три оси равны между собой и пересекаются под углом 90° .

Кристаллы гексагональной структуры имеют 4 оси, три из них одинаковой длины и расположены в одной плоскости под углом 60° и четвертая – главная – может быть длиннее или короче остальных и расположена перпендикулярно их плоскости.

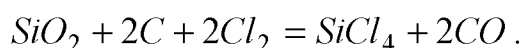
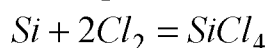
В настоящее время наиболее распространенными полупроводниковыми материалами являются полупроводники на основе кремния и германия.

По распространенности кремний в природе занимает второе место после кислорода. Земная кора более чем наполовину состоит из кремнезема SiO_2 , который и служит основным сырьем для получения технического кремния. Получают технический кремний восстановлением кремнезема углеродом (кокс) в шахтных печах при $1500 - 1750^\circ C$

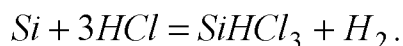


Очистить технический кремний до полупроводниковой чистоты практически невозможно, т.к. содержание в нем Si только $93 - 99\%$. Поэтому глубокой очистке подвергают соединения кремния, переводя его в летучие соединения, которые легко очищаются перегонкой, ректификацией, глубоким охлаждением. Такими соединениями являются тетрахлорсилан ($SiCl_4$), трихлорсилан ($SiHCl_3$) и моносилан (SiH_4).

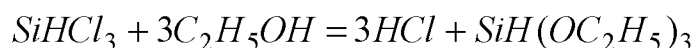
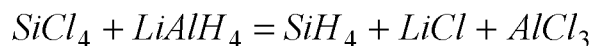
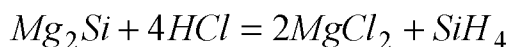
Тетрахлорсилан может быть получен или прямым синтезом, или нагреванием смеси диоксида кремния с углем в струе хлора. Обработка технического кремния хлором осуществляется при температуре $400^\circ C$



Получение трихлорсилана проводят чаще всего при $350 - 400^\circ C$ действием сухого хлористого водорода на технический кремний



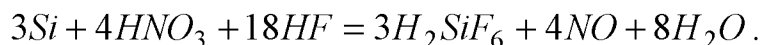
Моносилан получают или из силицида магния действием на него соляной кислотой, или восстановлением галогенидов кремния, или из кремнийорганических соединений



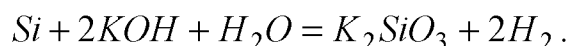
Получение кремния полупроводниковой чистоты осуществляют методом вертикальной бестигельной зонной плавки.

При нормальных условиях кремний является полупроводником и существует в виде кубической алмазоподобной модификации серо-стального цвета, обладающей значительной твердостью и хрупкостью. Высокотемпературная гексагональная разновидность кремния неустойчива и практического значения не имеет. В алмазоподобной кубической структуре его атомы находятся в sp^3 -гибридном состоянии, но на внешнем электронном уровне атома кремния имеются вакантные 3d-орбитали. Это инертное вещество, в кислотах не растворимое, даже в HF .

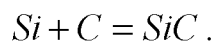
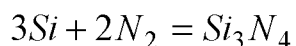
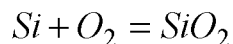
Кремний хорошо растворим в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот



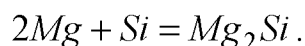
Щелочи (разбавленные и концентрированные) растворяют кремний, образуя соли кремниевой кислоты



Кремний взаимодействует с фтором при комнатной температуре, образуя газообразный четырехфтористый кремний SiF_4 – $Si + 2F_2 = SiF_4$, с хлором – при 400 °С, а с кислородом – при 600 °С. При 1000 °С идет взаимодействие с азотом, при 2000 °С – с углеродом с образованием карборунда, по твердости приближающегося к алмазу

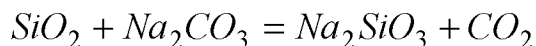
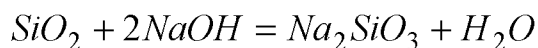


В приведенных реакциях кремний проявляет восстановительные свойства и степень его окисления в продуктах реакции равна +4. При взаимодействии с металлами кремний является окислителем



Диоксид кремния SiO_2 (кремнезем) встречается в природе в виде трех модификаций: кварца, тридимита и кристоболита. Обыкновенный песок представляет собой мелкие зерна кварца.

При сплавлении кремнезема со щелочью ($NaOH$, KOH) или карбонатом (Na_2CO_3) образуются соли кремневой кислоты (силикаты); они называются *растворимым стеклом*, а их водные растворы – *жидким стеклом*



Формула Na_2SiO_3 является упрощенной. В действительности силикат натрия имеет переменный состав, который можно выразить формулой $Na_2O \cdot nSiO_2$.

Силикаты широко распространены в природе. К природным силикатам принадлежат полевой шпат, слюда, глина, асбест, тальк и многие другие минералы. Силикаты входят в состав горных пород – гранита, гнейса, базальта, различных сланцев и т.д. Многие драгоценные камни, например, изумруд, топаз, аквамарин представляют собой хорошо образованные кристаллы природных силикатов. Формулы некоторых природных силикатов приведены ниже:

каолин $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4Al_2Si_2O_9$

слюда белая $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$

асбест $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ или $CaMg_3Si_4O_{12}$

полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ или $K_2Al_2Si_6O_{16}$.

При нагревании смесей многих силикатов с другими силикатами или с диоксидом кремния получают прозрачные аморфные сплавы, называемые *стеклами*. Натриевое (оконное) и бутылочное стекло получают при сплавлении при температуре 1000 – 1500 °С песка, соды и мела. Состав такого стекла может быть выражен приблизительной формулой $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

При замене соды при варке стекла поташем (K_2CO_3) получается *тугоплавкое* стекло, замена части SiO_2 на B_2O_3 увеличивает твердость стекла и делает его химически стойким и менее чувствительным к резким изменениям температуры. Сплавлением SiO_2 с K_2O и PbO получают тяжелое стекло – *хрусталь*. Стекло, приготовленное непосредственно из расплавленного в электрической печи кварца, называется *кварцевым*. Кварцевое стекло является более термостойким, чем обычное, оно пропус-

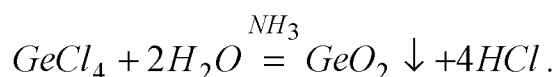
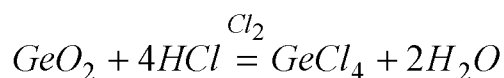
кает ультрафиолетовые лучи, имеет очень малый коэффициент термического расширения. Оно применяется для изготовления лабораторной посуды в химической промышленности, для изготовления электрических ртутных ламп, в волоконной оптике.

Формированием влажной массы силикатов – каолина, кварца и полевого шпата с последующим спеканием при высокой температуре получают керамику. В зависимости от применения различают строительную (кирпич, черепица, трубы, облицовочные плитки), огнеупорную, химически стойкую, бытовую (фарфор, фаянс) и техническую (изоляторы, конденсаторы, автомобильные свечи, тигли, термопарные трубки) керамику.

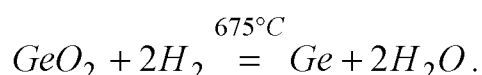
В последние годы все более широкое применение в электронике находят специальные виды керамики, изготовленные из оксидов алюминия, циркония, титана, редкоземельных элементов. Керамическим методом также получают некоторые высокотемпературные *сверхпроводники* и *керметы*.

Германий был предсказан Д.И. Менделеевым под названием экасилиций. Содержание его в земной коре $7 \cdot 10^{-4}$ масс. %, т.е. больше, чем некоторых других элементов (*B, Mo, Br, Cd, Se, Ag, Hg, Te, Au, Pt*), но он является рассеянным элементом. Минералы, в которых встречается германий: аргиродид $4Ag_2S \cdot GeS_2$, германий Cu_3GeS_4 , канфильдит $Ag_8(Ge, Sn)S_6$, штаттит $FeGe(OH)_6$ не являются промышленными источниками получения германия. Основным источником получения германия являются отходы цинкового производства и продукты коксования каменных углей (в золе некоторых углей содержание германия достигает 1 %).

Получают германий обработкой оксидного германийсодержащего сырья крепким раствором соляной кислоты



$GeCl_4$ – легкокипящая жидкость, которую очищают ректификацией и из которой потом снова гидролизом получают диоксид германия. Образующийся чистый GeO_2 восстанавливают водородом

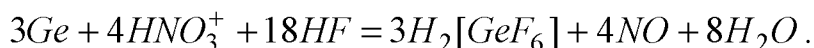


Полученный темно-серый порошок Ge переплавляют и очищают до полупроводниковой чистоты с помощью зонной плавки.

Германий обладает металлическим блеском, довольно тверд, хрупок, кристаллизуется в структуре типа алмаза. В соединениях проявляет валентность +2 и +4 (как и углерод) за счет распаривания электронов. В атмосфере сухого воздуха германий внешне не изменяется, хотя покрывается тонким слоем оксидов. Он не взаимодействует с водой, не растворяется в разбавленной и концентрированной соляной кислоте. Азотная и концентрированная серная кислота медленно растворяют его с выделением SO_2 и NO и образованием диоксида GeO_2



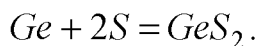
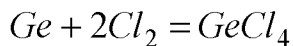
Германий хорошо растворяется в царской водке и смеси HF и HNO_3



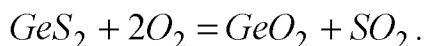
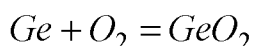
Лучшим растворителем германия является щелочной раствор перекиси водорода. При этом образуются соли германиевой кислоты – германаты, например



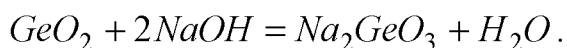
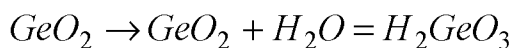
При 200 – 250 °С германий энергично взаимодействует с серой и галогенами



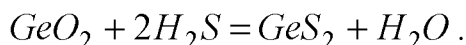
Диоксид германия может быть получен также прокаливанием германия или его дисульфида на воздухе



Диоксид германия известен в виде двух полиморфных модификаций: тетрагональной и гексагональной. Диоксид германия не токсичен. Гексагональная форма заметно растворяется в воде, образуя германиевую кислоту, при взаимодействии со щелочами образует соли германиевой кислоты



Дисульфид германия является полупроводником и может быть получен из диоксида по реакции



Селениды и теллуриды германия также являются полупроводниками.

6.15. Термодинамика поверхностных явлений

Поверхностная энергия. Всякое вещество в конденсированном состоянии обладает поверхностной энергией, обусловленной нескомпенсированностью силовых полей частиц на поверхности раздела фаз. Термин *поверхностная энергия* используется обычно применительно к границе раздела фаз газ – твердое тело. Для границы раздела конденсированных фаз (жидкость – жидкость, жидкость – твердое) применяют термин *межфазная энергия*. Для границы раздела жидкость – газ (пар) обычно используют термин удельная (на 1 м^2) поверхностная энергия, называемая **поверхностным натяжением**. Она равна работе образования единицы площади раздела фаз ($\text{Дж}/\text{м}^2$). Обычно под поверхностной энергией понимается энергия Гиббса образования поверхности ΔG . Она равна произведению поверхностной энергии σ на площадь поверхности раздела фаз

$$\Delta G = \sigma \cdot S. \quad (97)$$

Удельная поверхностная энергия определяется природой того или иного вещества. Чем выше энергия взаимодействия между частицами вещества, тем выше удельная поверхностная энергия. С увеличением температуры удельная поверхностная энергия уменьшается.

Адсорбция. Вследствие наличия поверхностной энергии на границе раздела фаз происходит накопление тех или иных частиц. Изменение (обычно повышение) концентрации вещества на границе раздела фаз называется адсорбцией. **Адсорбция** – это разновидность сорбции, т.е. поглощение одного вещества другим. Если вещество поглощается всем объемом другого вещества, то происходит **абсорбция**; если вещество концентрируется на поверхности раздела фаз, то имеет место **адсорбция**. Вещество, способное поглощать, адсорбировать другое вещество, называется **адсорбентом**, вещество, которое может адсорбироваться, – **адсорбтивом**, а уже адсорбированное вещество – **адсорбатом**. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией.

Количественной мерой адсорбции является избыток адсорбированного вещества Γ , который равен разности концентраций вещества в поверхностном слое и в объеме раствора. Единицей измерения адсорбции (Γ) является *моль/м²* или *моль/см²*.

В зависимости от природы сил взаимодействия адсорбирующего вещества с адсорбентом различают физическую и химическую (хемосорбция) адсорбцию. В первом случае при адсорбции возникают ван-дер-ваальсовы взаимодействия, во втором случае – химические связи. Физиче-

ская адсорбция характеризуется относительно невысоким тепловым эффектом и обратимостью. Хемосорбция протекает необратимо.

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется его удельной площадью поверхности S_o

$$S_o = \frac{S}{m}, \quad (98)$$

где S – площадь поверхности адсорбента; m – масса адсорбента.

Поскольку $m = \rho \cdot V$, где ρ – плотность, V – объем, то уравнение (98) можно записать

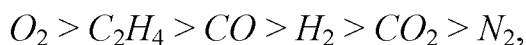
$$S_o = \frac{1}{\rho \cdot \frac{S}{V}}, \quad (99)$$

где $\frac{S}{V} = \delta$ – степень дисперсности (раздробленности) адсорбента.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбата. Наиболее распространенные абсорбенты – активированные угли, характеризующиеся высокой удельной площадью поверхности (до 1000 м^2), хорошо адсорбируют малополярные газы и пары (Cl_2 , SO_2 , углеводороды, NH_3), но не адсорбируют высокополярные пары и газы (H_2O) и газы с низкой температурой конденсации (H_2 , N_2 , CO). Гидрофильный адсорбент силикагель хорошо сорбирует пары воды и другие полярные газы.

К особому классу адсорбентов относятся цеолиты, алюмосиликатные пористые вещества с каналами в виде трубок с диаметрами $0,3 - 1,5 \text{ нм}$, в которые могут проникать молекулы соответствующего размера. Цеолиты называют также молекулярными ситами, т.к. они обладают избирательной адсорбционной способностью.

По адсорбируемости на металлах газы можно расположить в ряд



причем наибольшей адсорбционной способностью обладают d-элементы IV – VIII групп, а наименьшей способностью – тяжелые p- и d-металлы с заполненными d-подуровнями.

Для поддержания высокого вакуума в действующих электронно-вакуумных приборах применяют *геттеры* – специально изготовленные материалы, которые активно поглощают (сорбируют) остаточные газы. В качестве геттеров используют чаще всего компактные (Zn , Ta , Nb) или распыленные (Ba , Ca , Sr) металлы.

6.16. Композиционные материалы

Большинство полимеров не используются в чистом виде. Это объясняется недостаточной прочностью, твердостью, механическими характеристиками. Более широко применяются композиционные материалы на основе полимеров.

Композиты – это смеси веществ, обладающих различными механическими свойствами.

Один из компонентов обладает высокой вязкостью, низкой твердостью и достаточной пластичностью. Он выступает в роли *матрицы* или связующего компонента. Другой компонент обладает высокой твердостью и жесткостью (*наполнитель*). Полимеры могут выступать как в качестве матрицы, так и в качестве наполнителя. В итоге композиционный материал обладает свойствами, отсутствующими у компонентов по отдельности.

По структуре наполнителя композиционные материалы бывают:

- *волокнистые* (армированы волокнами и нитевидными кристаллами);
- *слоистые* (армированы пленками, пластинами, слоистыми наполнителями);
- *дисперсноармированные* или *дисперсноупрочненные* (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц).

Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и химическую стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлические, углеродные, керамические и другие композиты. Микрофотографии различных композиционных материалов приведены на рис. 44.

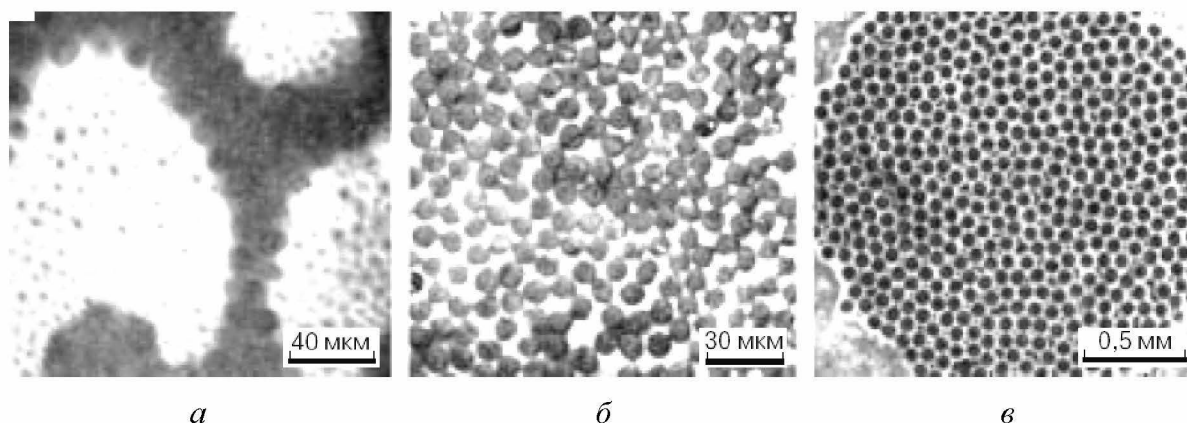


Рис. 44. Микрофотографии различных композиционных материалов:
а – бамбук; *б* – углепластик; *в* – медь, армированная вольфрамовой проволокой

Использование стеклянных, борных, углеродных волокон позволило создать композиционные материалы с модулем упругости в 2 - 5 раз большим, чем у обычных конструкционных материалов и сплавов. Кроме того, волокнистые композиционные материалы превосходят металлы и сплавы по усталостной прочности, термостойкости, виброустойчивости, шумопоглощению, ударной вязкости и другим свойствам. Так, армирование сплавов алюминия волокнами бора значительно улучшает их механические характеристики и позволяет повысить температуры эксплуатации сплава с 250 - 300 до 450 – 500 °С. Армирование проволокой из вольфрама и молибдена, а также волокнами тугоплавких соединений используют при создании жаропрочных композитов на основе *Ni*, *Cr*, *Co*, *Ti* и их сплавов. Для повышения прочности и жаростойкости металлов и сплавов их дополнительно армируют кристаллами карбидов металлов, например, *MoC₂*, *WC* и др. Перспективным направлением для получения высокопрочных материалов является использование углеродных нанотрубок (размер до 10^{-8} м). В качестве эффективного легкого высокопрочного конструкционного материала используется углепластик – композит на основе прочных полиамидных полимеров, армированных углеродным волокном.

Использование композитов в качестве конструкционных, теплозащитных, антифрикционных, радио-, электротехнических и других материалов позволяет снизить массу конструкции, повысить ресурсы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции. Все виды композитов применяют в химической, текстильной, горнорудной, металлургической промышленности, машиностроении, на транспорте, для изготовления спортивного снаряжения и т.д.

В настоящее время продолжается поиск эффективных композиционных материалов. Эта область материаловедения является наиболее динамично развивающейся и перспективной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 1998.
2. Курс химии: в 2-х ч. / под ред. Г.А. Дмитриева, Г.П. Лучинского, В.И. Семишина. – М.: Высшая школа, 1972.
3. Фролов, В.В. Химия / В.В. Фролов. – М.: Высшая школа, 1986.
4. Лучинский, Г.П. Курс химии / Г.П. Лучинский. – М.: Высшая школа, 1986.
5. Харин, А.Н. Курс химии / А.Н. Харин, Н.А. Катаева, Л.Т. Харина. – М.: Высшая школа, 1983.
6. Левкин, А.Н. Общая и неорганическая химия / А.Н. Левкин. – СПб.: Паритет, 2003.
7. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1985.
8. Угай, Я.А. Введение в химию полупроводников / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 1989.

Учебное издание

МОЛОТОК Елена Васильевна
НАЗИН Александр Григорьевич
ЛИННИК Василий Николаевич
ЯКУБОВСКИЙ Сергей Федорович

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Учебно-методический комплекс
для студентов нехимических специальностей

В двух частях

Часть 1

Редактор *Г.А. Тарасова*
Дизайн обложки *В.А. Виноградовой*

Подписано в печать 27.02.09. Формат 60x84 1/16. Гарнитура Таймс. Бумага офсетная.
Ризография. Усл. печ. л. 9,75. Уч.-изд. л. 9,62. Тираж 320. Заказ 350.

Издатель и полиграфическое исполнение:
учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

ЛИ № 02330/0133020 от 30.04.2004 ЛП № 02330/0133128 от 27.05.2004

211440 г. Новополоцк, ул. Блохина, 29